

自由基湮灭剂含量调控对质子交换膜 耐久性的影响研究

杨大伟^{1,2}, 韩敏芳^{1*}, 高启秀², 周守勇³

(1. 清华大学 能源与动力工程系, 新型电力系统运行与控制全国重点实验室, 北京 100084;
2. 苏州科润新材料股份有限公司, 苏州 215200; 3. 淮阴师范学院 化学化工学院, 淮安 223300)

摘要: 燃料电池用质子交换膜通过加入可抵御强氧化性自由基攻击的自由基湮灭剂来提高电池膜的耐久性,但同时会降低膜的电学性能。本研究旨在探寻工业级质子交换膜中自由基湮灭剂的最佳添加量,实现其化学耐久性与电池性能的综合平衡。通过将不同质量分数(0~0.6%)的碳酸铈湮灭剂直接添加到全氟磺酸树脂制膜液中,经分散混合后,再与膨体聚四氟乙烯微孔膜充分浸润、覆合,成功制备出厚度为 12 μm 、不同湮灭剂含量的质子交换膜,并系统测试了复合膜的各项基础性能、燃料电池的电化学性能和开路电压加速耐久性。测试结果表明,随着湮灭剂含量的增加,复合膜组装成的燃料电池的电化学性能降低越明显,但是添加剂含量对膜的基础性能影响较小;当碳酸铈添加量为 0.3% 时,复合膜在燃料电池测试时保有较高电学性能的同时,其开路电压加速测试寿命达到 1 150 h,实现了耐久性与电学性能的最佳综合平衡。将自由基湮灭剂直接加入到全氟磺酸树脂制膜液中,进行机械混合搅拌分散,操作简单、易于实施,加入量有效可控。该制备方法为工业应用提供了兼顾长寿命与高性能的膜材料配方。

关键词: 燃料电池; 质子交换膜; 自由基湮灭剂; 耐久性; 工业级

中图分类号: TM911.4; TB383.2 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2026)03-0100-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.010

随着我国对氢能和燃料电池产业扶持力度的增加,氢燃料电池汽车行业发展迅速^[1-2],因此对氢燃料电池膜的需求急剧增加。国外生产质子交换膜企业主要来自美国、日本、加拿大、比利时,包括美国杜邦 Nafion 系列膜、戈尔 Select 复合膜,日本旭化成 Alciplex 系列膜、旭硝子 Flemion 系列膜、加拿大巴

拉德 BAM 膜、比利时 Solvay 系列膜。其中杜邦和戈尔的复合膜在氢燃料电池市场应用较为广泛^[3]。

燃料电池用全氟磺酸质子交换膜必须满足以下条件^[4]:首先,具有较高的电导率,可以迅速传递质子,从而确保电池的高功率密度需求,因此膜厚度要薄而不能太厚;其次,具有较好的气体阻隔性能,阻

收稿日期: 2025-12-11; 修改稿收到日期: 2026-03-20

基金项目: 2024 年度江苏省制造强省建设专项资金项目(“1650”产业体系协同攻关类)

第一作者简介: 杨大伟(1984-),男,江苏淮安人,主要研究方向为能源与动力。* 通讯作者, E-mail: hanminfang@mail.tsinghua.edu.cn

引用本文: 杨大伟, 韩敏芳, 高启秀, 等. 自由基湮灭剂含量调控对质子交换膜耐久性的影响研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 100-108.

Citation: Yang D W, Han M F, Gao Q X, *et al.* Radical scavengers for synergistic enhancement of proton exchange membrane durability and fuel cell performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 100-108.

止阳极和阴极两侧气体渗透电池膜混合并引起自反应降低电池的电学性能,因此要求膜的燃料透过性要极低且稳定;再其次,要有优异的电子绝缘性,防止电池短路,要求膜具有较高的机械强度和致密无缺陷的膜面结构;最后,要有较长的使用寿命,可以长期应用在燃料电池上,要求电池膜具有较高的化学稳定性。因此,制备燃料电池用高性能、长寿命的复合质子交换膜显得极其重要。

但是,全氟磺酸质子交膜中的磺酸基团在温度过高时不稳定,膜中的磺酸基团容易受到自由基的攻击而发生降解。膜降解机理如下^[5-8]:膜中的羟基自由基和过氧自由基形成活性氧物种,活性氧物种快速反应导致膜主链和侧链的断裂,膜分解出氢氟酸和二氧化碳,从而导致膜的快速失效。膜中的羟基自由基和过氧自由基攻击质子膜,导致其厚度变薄、表面粗糙、或者表面有裂痕和针孔的形成^[9],在膜性能上表现为质子传导率大幅度下降和气体渗透率显著增高,降低了燃料电池的耐久性。因此,基于全氟磺酸树脂开发新型的长寿命质子交换膜成为研究的重点。

多项研究表明,在质子交换膜中加入自由基湮灭剂,可以在一定程度上提高质子交换膜的耐久性。常用的自由基湮灭剂包括^[12-19]:多价的盐离子,如 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$;Ag、Au、Pd等金属纳米颗粒;对苯二甲酸(TPA)等有机化合物;以及 CeO_x 、 MnO_x 等金属氧化物。为了缓解全氟磺酸树脂受到自由基攻击而发生化学降解的现象,在膜中加入功能型添加剂作为湮灭剂制备复合膜,这样的复合膜具有更高的使用寿命^[10-11]。但是这些制备加入方式只能用于小批量或者实验室级别,无法真正在工业上批量稳定化生产。

本研究通过将不同质量分数(0~0.6%)的湮灭剂碳酸铈直接添加到全氟磺酸树脂制膜液中,采用机械混合搅拌使其分散均匀,再与膨体聚四氟乙烯微孔膜完全浸润后覆合在一起,成功制备了厚度12 μm 不同湮灭剂含量的增强质子交换膜。系统测试了复合膜的各项基础性能、燃料电池的电化学性能和开路电压加速耐久性,优选出同时具有高电化学性能和长寿命复合膜的湮灭剂含量范围。该复合膜的制备方法操作简单,易于规模化实施。其中,碳酸铈湮灭剂在市场上采购易得且价格适中,加入量有效可控,为工业应用提供了兼顾长寿命与高性能的膜材料配方。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

全氟磺酸树脂(T806),福建科润世纪氢能材料有限公司生产;正丙醇,分析纯;超纯水,电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,碳酸铈,分析纯;膨体聚四氟乙烯(ePTFE)微孔膜:厚度 $(12 \pm 2) \mu\text{m}$,克重 $(3.5 \pm 0.5) \text{ g/m}^2$;PET离型膜:离型力5~50 g,厚度100 μm ;浓硫酸,分析纯,昆山晶科微电子材料有限公司。

圆底烧瓶及搅拌器配套,正压式不锈钢压滤罐及配套装置,3 L收料瓶;涂布制膜装置、膜电极制备装置、燃料电池测试系统(大连宇科公司);电化学工作站、万能拉伸机、千分之一薄膜测厚仪,水浴锅(精度0.5 $^{\circ}\text{C}$),直尺和游标卡尺等相关测量工具;气体透过率仪及相关配套裁膜设备;万分之一电子天平;自动电位滴定仪、鼓风干燥箱、不锈钢反应釜等。

1.2 制膜液配置

1.2.1 树脂溶解

将科润公司自产全氟磺酸树脂按照丙醇和超纯水质量比57.5:42.5加入到圆底烧瓶中,加入适量树脂,采用机械搅拌使其充分分散溶解,最终配置树脂质量分数为15%的制膜液,待树脂完全溶解后,为了保证树脂分散完全和溶液的黏度稳定,溶液还需持续搅拌2~3 d,直到测试溶液的黏度基本稳定(要求黏度变化在 $\pm 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)。将全氟磺酸树脂溶液进行多次过滤纯化,得到干净透明的树脂溶液。

1.2.2 湮灭剂加入

将不同质量分数的碳酸铈(0.3%、0.4%、0.5%和0.6%)加入到上述配置完毕的制膜液中,使其完全分散溶解(碳酸铈加入量按照铈元素与制膜液中所含树脂的质量分数计算),再将溶液连续搅拌48 h,使湮灭剂和树脂溶液整体分散更为均匀,然后将不同添加剂含量的树脂溶液进行过滤处理,得到不同湮灭剂含量的制膜液。未加入湮灭剂的空白树脂溶液作为空白对样品。将含有不同质量分数碳酸铈的制膜液静置至少4 h以上,保证制膜液内的气体完全消除后,再将其应用于后续的制膜实验。

1.3 复合膜制备

采用溶液流延法制备燃料电池复合膜,复合膜制备装置分为基膜放卷区、涂布区、增强材料覆合区、烘箱干燥区和收卷区共计五部分。

制备前准备工作。1)将所需的基膜材料进行放

卷工作,打开复合膜制备装置电源开关,设定基膜放卷张力 8 kg,烘箱张力控制在 15 kg,基膜运行速率为 0.30 m/min,将基膜放卷走平,关掉基膜运行开关。2)将所需增强材料固定在覆合膜放卷轴上,调节制膜所需张力值,将微孔膜进行拉平固定。3)将两道涂布狭缝刀均装入幅宽 45 cm 的垫片,调节狭缝刮刀和导辊缝隙,其中,一道狭缝刮刀缝隙值调节 100 μm ,二道狭缝刮刀缝隙值调节 190 μm ,增强材料覆合放卷导辊的缝隙值调节 130 μm 。待制膜参数调节完成后,将两道狭缝刀的管路均接入含有不同质量分数自由基湮灭剂的制膜液中,设定制膜烘箱干燥区温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ /80 $^{\circ}\text{C}$ /90 $^{\circ}\text{C}$ /100 $^{\circ}\text{C}$ /110 $^{\circ}\text{C}$ /120 $^{\circ}\text{C}$ 。待烘箱达到所设定的温度后,点击涂布装置运行开关,开始复合膜制备工作。

复合膜制备工作。12 μm 复合膜制备分为两道料液前后分别涂布。1)打开第一道狭缝刮刀,进料流量设定为 10.7 mL/min,在基膜表面形成厚度均匀、平滑透亮的第一道液膜;2)打开增强膜放卷装置,将 ePTFE 微孔膜控张力放卷,与第一道料液完全浸润覆合,形成复合膜湿膜;3)打开第二道狭缝刮刀,设定进料流量 8.2 mL/min,第二道料液与前道复合膜湿膜形成平滑透亮的复合液膜。待液膜进入烘箱干燥固化后,在收卷区得到透明的含有由基湮灭剂的增强复合质子交换膜产品。

将不同质量分数自由基湮灭剂的制膜液分为五次进行复合膜的制备实验,每批次制备 4 m,根据不同质量分数的自由基湮灭剂分别命名为 KR-0、KR-0.3、KR-0.4、KR-0.5、KR-0.6。

1.4 膜性能测试评价

1.4.1 膜基础性能测试

膜的厚度、拉伸性能、电导率、溶胀率、气体透过率和离子交换容量等基础性能的测试,按照标准 GB/T 20042.3—2022《质子交换膜燃料电池 第 3 部分:质子交换膜测试方法》进行。

1.4.2 形貌测试

采用日本日立 SU8010 场发射扫描电镜(SEM)对制备的复合膜进行形貌分析,测试复合膜表面形貌图和断面厚度分布图。测试前需要将膜置于液氮脆断及喷金处理。

1.4.3 燃料电池性能测试

膜电极制备:采用超声真空喷涂法制备膜电极,阳极 Pt 载量为 0.1 mg/cm^2 ,阴极 Pt 载量为 0.3 mg/cm^2 ,分两次分别进行阴极和阳极催化剂的涂覆

制备实验。具体制备方法如下:称取一定质量的 60% Pt/C 催化剂加入到 5% 质量分数的全氟磺酸树脂(EW 值为 1 000 mg/g)的离聚物溶液中,通过匀浆机进行高速剪切,使催化剂充分混合均匀,得到阴极或阳极催化剂浆料;再通过超声喷涂设备,分别将配置好的阴极或阳极催化剂浆料直接喷涂在质子交换膜上,得到催化剂涂层质子膜(CCM),然后将气体扩散层与 CCM 封装得到膜电极 MEA,MEA 活性面积为 25 cm^2 。

单电池组装:按顺序将端板、绝缘垫片、集流板、密封垫片、流场板及 MEA 进行组装,组装完成后进行燃料电池测试。

燃料电池极化性能测试:按照标准 GB/T 20042.5—2024《质子交换膜燃料电池 第 5 部分:膜电极测试方法》,对燃料电池膜单电池进行活化和性能测试。

1.4.4 开路电压(OCV)化学耐久性测试

燃料电池持续保持在开路状态可加速自由基的产生,导致质子交换膜的加速降解,因此可以用 OCV 测试来表征质子交换膜的化学耐久性。测试前要进行 MEA 活化、极化曲线和 LSV 曲线的测试评估,具体条件如表 1 所示。

表 1 OCV 测试条件
Table 1 OCV test conditions

测试参数	测试条件
质子交换膜有效面积/ cm^2	25
数据采集频率/($\text{s} \cdot \text{点}^{-1}$)	120
阳极	100% H_2 , 30% RH, 0.348 L/min
阴极	空气, 30% RH, 0.829 L/min
背压/ kPa	50
电池温度/ $^{\circ}\text{C}$	90
加湿罐温度/ $^{\circ}\text{C}$	阳极:61.6;阴极:61.6
气体管路温度/ $^{\circ}\text{C}$	阳极:90;阴极:90

2 结果与讨论

2.1 不同湮灭剂含量的复合膜基础性能

不同湮灭剂含量复合膜的基础性能测试结果见表 2 所示。由表 2 可知,随着复合膜中湮灭剂含量的增加,复合膜的离子交换当量逐渐增加,电导率逐渐降低。这主要是因为复合膜中引入的湮灭剂铈离子相较氢离子更易与磺酸根结合,取代了树脂中的部分氢离子,使复合膜中具有离子交换能力的氢离子数量降低;随着湮灭剂含量的增加,复合膜中被湮

灭剂铈离子替代的氢离子数量逐渐增加,表现出膜交换当量的逐渐增加和电导率的显著降低。随着复合膜中湮灭剂含量的增加,电导率从 68.6 mS/cm 下降到 61.5 mS/cm,电导率降低 10%,下降趋势显著,表明湮灭剂含量直接影响复合膜的电学性能。此外,制备复合膜采用树脂当量 EW834,而制备的复合膜交换当量均高于 834,主要是由不导电绝缘材料膨体聚四氟乙烯和湮灭剂共同引入所致。微孔膜加入到复合膜的目的是提升复合膜的机械强度和降低复合膜的溶胀率,但不导电材料的引入,增加了氢离子在厚度方向上的传质阻碍,使得复合膜的电

导率降低,导致复合膜的电学性能随之降低。

不同湮灭剂含量复合膜的拉伸性能、溶胀率和氢气透过率相近,说明湮灭剂含量对这些性能影响较小。究其原因:增强材料膨体聚四氟乙烯微孔膜主要承担增加电池膜拉伸性能和控制复合膜溶胀率的作用,同一批次增强材料与树脂制备的复合膜,相关性基本一致;另一方面,湮灭剂为延长膜使用寿命的功能添加剂,添加量极低,仅对电学性能产生影响,对拉伸、溶胀及氢气透过性能无明显作用。表 2 中复合膜拉伸性能的各向异性,主要由 ePTFE 微孔膜自身特性决定,与湮灭剂含量无关。

表 2 不同湮灭剂含量的复合膜基础性能测试结果

Table 2 Test results of basic properties of composite membranes with different scavenger contents

膜信息				复合膜基础性能测试							
膜批号	离子交换当量(EW)/(g·mol ⁻¹)	厚度/μm	添加剂 Ce 含量/%	复合膜的离子交换当量/(g·mol ⁻¹)	拉伸测试				溶胀率测试 (横向×纵向×厚度,%)	电导率/(mS·cm ⁻¹)	透氢测试 氢气渗透系数/(cm ³ ·cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
					拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%				
					横向	纵向	横向	纵向			
KR-0	834	12±1	/	846	57	50	248	325	8.33×1.00×69.40	68.6	4.28×10 ⁻¹³
KR-0.3	834	12±1	0.3	851	61	48	289	342	9.58×1.00×65.78	67.5	4.15×10 ⁻¹³
KR-0.4	834	12±1	0.4	864	61	51	223	337	7.92×1.00×53.01	66.4	4.19×10 ⁻¹³
KR-0.5	834	12±1	0.5	872	55	49	210	244	7.50×1.00×63.64	63.1	3.95×10 ⁻¹³
KR-0.6	834	12±1	0.6	880	61	53	248	330	7.50×1.00×65.58	61.5	4.06×10 ⁻¹³

注:溶胀率是膜在 80 ℃水中恒温浸泡 2 h 后相对于干膜の数値;电导率测试在 80 ℃、50% RH 下进行;氢气透过率测试采用压差法在 23 ℃、50% RH 下进行。

2.2 复合膜 SEM 分析

图 1 为复合膜 KR-0.5 断面 SEM 图。由图 1 可以看出,复合膜均由三层组成,中间层有毛絮状的纤维带伸出,这是增强材料在复合膜结构中的体现。对于总厚度在 12 μm 的复合膜,其上、下两层均为全氟磺酸树脂层,中间层是增强材料填充树脂后的结构分布;上、下两层厚度分布均匀且厚度基本一致,两层树脂层厚度均分布在 3.5~4.5 μm;中间层厚度分布在 3.5~4.5 μm。微孔膜初始成膜前厚度为 12 μm,成膜后由于树脂填充到微孔膜的内孔中导致被压缩变薄,厚度被压缩 60%左右,说明树脂

已均匀填充进微孔膜的孔径内,从而得到增强型复合质子交换膜,进一步验证了增强材料在复合膜中具有提高复合膜的机械强度和控制树脂溶胀率的作用。复合膜 SEM 断面上、下两层厚度均匀且致密的树脂层,说明复合膜的上、下表面结构平整致密,且厚度相近。

图 2 为复合膜 KR-0.5 的表面 SEM 图和局部放大图,复合膜的表面无明显缺陷存在,膜面具有平整光滑且致密的结构,说明复合膜有很好的气体阻隔性,这与表 2 中的氢气渗透系数 $3.95 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 相对应。

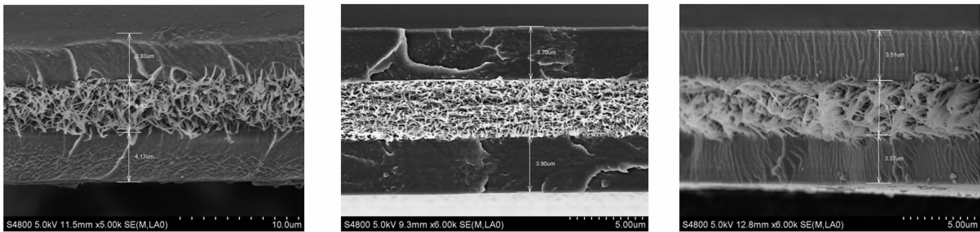


图 1 KR-0.5 复合膜截面 SEM 图

Fig. 1 SEM of the cross-section of KR-0.5 composite membrane

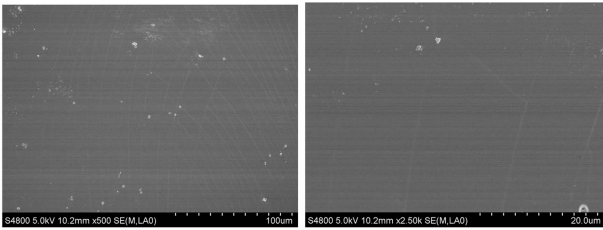


图 2 KR-0.5 复合膜表面 SEM 图

Fig. 2 SEM of the surface of KR-0.5 composite membrane

2.3 膜电学性能分析

2.3.1 极化曲线测试

不同质量分数湮灭剂的复合膜制备的膜电极极化曲线如图 3 和表 3 所示。由图 3 和表 3 可以看出:随着电流密度的增加,不同质量分数湮灭剂复合膜的膜电极输出电压均逐渐降低;且湮灭剂含量越高,极化曲线下移越严重。说明复合膜中加入湮灭剂会导致其极化性能的降低,湮灭剂加入量越多,膜极化性能降低越多。在电流密度 $\leq 1\,000\text{ mA/cm}^2$ 时,不同样品极化电压差异较小;在 $2\,600\text{ mA/cm}^2$ 高电流密度下,空白膜 KR-0 极化电压为 0.566 V ,而 KR-0.6 仅为 0.531 V ,电压降低 35 mV ,说明随电流密度继续升高,高湮灭剂含量膜的极化电

压下降尤为严重。因此,湮灭剂的引入会在一定程度降低复合膜的电学性能,随着湮灭剂质量分数的增加,膜极化性能降低得更为显著。

综合对比可知,湮灭剂质量分数 $\leq 0.3\%$ 时,对膜极化性能影响较小;当湮灭剂质量分数 ≥ 0.4 时,极化性能显著下降,且含量越高下降越明显;而湮灭剂质量分数为 0.3% 的 KR-0.3 复合膜的极化性能趋势与空白膜最为接近,说明在引入适量组分自由基湮灭剂的情况下,该膜在保持优异电学性能的同时,有望具备更长的使用寿命。

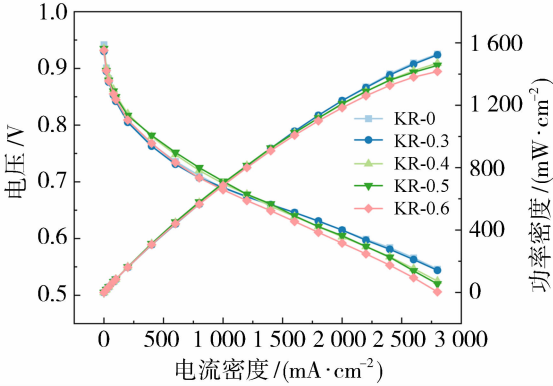


图 3 不同湮灭剂含量复合膜制备的膜电极极化曲线
Fig. 3 Polarization curves of membrane electrodes prepared by different composite membranes

表 3 不同湮灭剂含量复合膜制备的膜电极的输出电流-电压

Table 3 Data of output current-voltage for membrane electrode assemblies fabricated from different composite membranes

膜电极型号	不同电流密度下对应的极化电压值/V			
	$1\,000\text{ mA/cm}^2$	$1\,600\text{ mA/cm}^2$	$1\,800\text{ mA/cm}^2$	$2\,600\text{ mA/cm}^2$
KR-0	0.689	0.646	0.630	0.566
KR-0.3	0.690	0.646	0.631	0.563
KR-0.4	0.697	0.639	0.621	0.547
KR-0.5	0.701	0.640	0.621	0.543
KR-0.6	0.686	0.630	0.611	0.531

2.3.2 透氢电流测试情况

不同湮灭剂含量复合膜制备成的膜电极透氢电流变化曲线见图 4。由图 4 可以看出,随着湮灭剂含量的增加,膜电极的透氢电流逐渐降低,但是整体趋势变化差距较小,均在 $2.42\sim 2.91\text{ mA/cm}^2$ 波动。随着湮灭剂含量的增加,铈离子占据复合膜中氢离子的数量增加,导致成膜后可交换的离子数量小幅降低,复合膜的结构更为紧实致密,因此透氢电流有小幅降低的趋势,整体影响不显著。这与表 2 中氢气透过率小幅降低的趋势类似。

2.4 OCV 测试分析

选取性能优异的 KR-0.3 与空白膜 KR-0 进行 OCV 测试,开路电压随运行时间的变化如图 5 所示。

KR-0.3 膜电极初始开路电压为 0.936 V ;0~650 h 内,每 50 h 测试结束电压均高于 0.86 V ,复测起始开路电压均保持在 0.93 V 以上,无明显衰减,体现出良好的氧化稳定性。这主要得益于全氟磺酸树脂自身优异的化学稳定性,以及湮灭剂对自由基的清除作用。650 h 后,开路电压开始明显下

降,电压衰减速率为 0.20 mV/h;至 1 150 h 时,开路电压降至 0.77 V,膜接近失效。膜加速降解可能源于两方面原因:一是长期运行产生微观缺陷,在机械-化学耦合作用下降解加剧;二是湮灭剂发生流失,导致自由基清除能力下降。

相同测试条件下,未添加湮灭剂的 KR-0 空白膜衰减更快。350 h 前开路电压衰减缓慢,350 h 后衰减速率显著提升,500 h 时电压明显下降,至 550 h 降至 0.75 V,膜失效,OCV 测试时长仅 550 h。

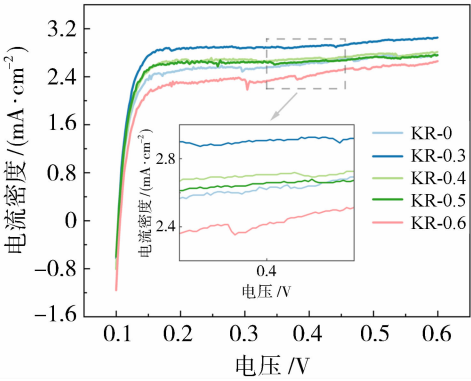


图 4 不同湮灭剂含量复合膜制备的膜电极的线性扫描曲线图

Fig. 4 Linear sweep voltammetry curves of membrane electrode assemblies fabricated from different composite membranes

由图 5 可见,KR-0 空白膜 OCV 寿命为 550 h,而 KR-0.3 膜寿命可达 1 150 h,远超美国能源部(DOE)≥500 h 的寿命指标,表明湮灭剂的引入显著提升了复合膜的化学稳定性。

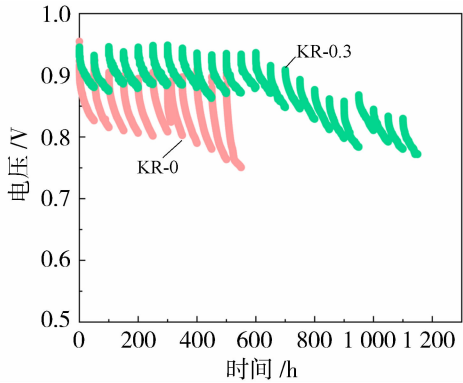


图 5 KR-0/KR-0.3 复合膜制备的膜电极的 OCV 测试时间-电压曲线图

Fig. 5 Time-voltage curve of OCV test for membrane electrode assembly fabricated from KR-0/KR-0.3 composite membrane

2.5 复合膜耐久性失效分析

将 OCV 测试运行失效后的膜电极取出,剥开膜电极两侧组装的碳纸得到 CCM 层,取 CCM 层的中心位置裁取 2 cm×8 cm 样条后置于液氮中进行萃断,用场发射扫描电镜观察断面膜厚度变化情况。此外,对复合膜的断面进行 EDS 元素分析检测及 Mapping 元素分布的测试。与未进行 OCV 测试的 KR-0 原膜进行对比分析。

为探究 KR-0.3 膜在长期 OCV 测试后性能衰减的物理机制,分析了其厚度变化。如图 6 所示,经过 1 150 h 运行后,膜厚度从 11.23 μm 减薄至 10.47 μm(减薄约 6.77%)。结合测试中观察到的开路电压下降现象,厚度减薄是性能衰退的关键诱因。这可能源于两方面的协同作用:其一,在苛刻的 OCV 条件下,全氟磺酸树脂可能发生化学降解或主链断裂,导致树脂层物质流失并可能诱发微观缺陷,从而直接降低厚度并加剧气体渗透;其二,长期机械压力可能导致膜结构发生不可逆的物理压缩。这两种机制共同作用,最终导致膜厚度下降,并加速了电化学失效。

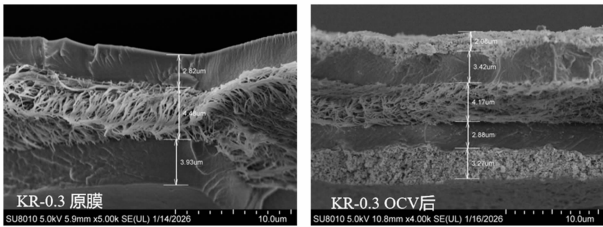


图 6 KR-0.3 复合膜在 OCV 前后的断面 SEM 图
Fig. 6 Cross section SEM of KR-0.3 before and after OCV

基于 KR-0.3 断面 EDS 元素面扫分析结果(图 7),得出以下结论:氟(F)元素与硫(S)元素在断面中呈现高度重叠且连续的分布特征,表明全氟磺酸树脂已充分填充于 PTFE 三维网络的孔隙中,形成均匀致密的复合结构;铈(Ce)元素的分布与 S 元素高度一致,呈均匀分散状态,未观察到局部富集或相分离现象,这证实 Ce 已稳定且均匀地整合于树脂的离子簇区域内。该结果从微观成分分布层面证实了复合膜结构的均匀性与稳定性。另外,EDS 分析结果揭示了膜在 OCV 运行 1 150 h 后的组分变化。如图 7 及表 4 所示,S 元素的原子分数从初始的 4.5%显著下降至 2.4%。S 元素是磺酸基团的特征指示元素,其含量的显著降低直接表明,膜中决定离子交换能力的磺酸根基团在长期测试中发生了严

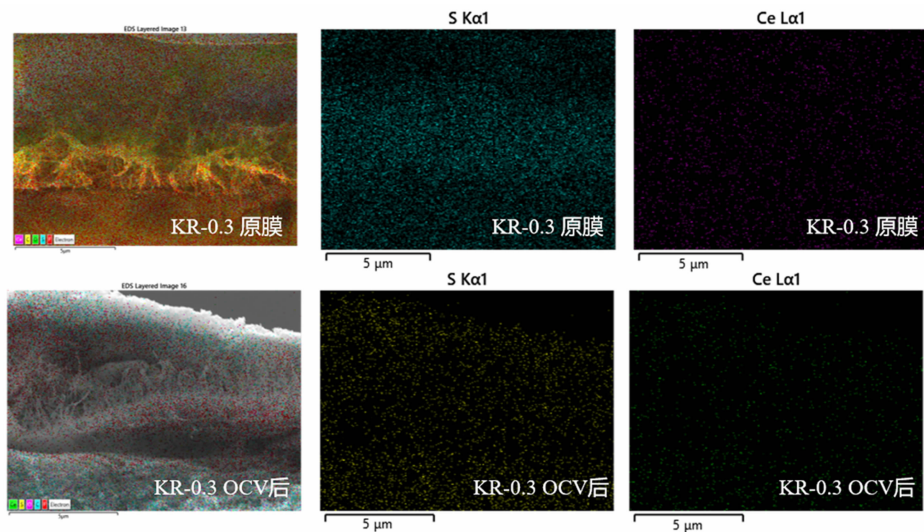


图 7 KR-0.3 复合膜在 OCV 前后的断面 SEM-EDS 图

Fig. 7 Cross section SEM-EDS of KR-0.3 before and after OCV

表 4 KR-0.3 复合膜在 OCV 前后 SEM-EDS 元素分析

Table 4 SEM-EDS element analysis of KR-0.3 before and after OCV

膜批号	元素原子分数/%					备注
	C	F	O	S	Ce	
KR-0.3 原膜	19.9	70.7	4.5	4.5	0.3	无催化剂
KR-0.3(OCV 后)	21.4	66.2	9.6	2.4	0.4	两侧涂覆催化剂

重损失。这种磺酸基团的大量降解,将直接削弱膜的质子电导率与离子交换容量,同时可能破坏其微观结构的完整性。这从材料化学层面解释了测试中观察到的开路电压持续降低的现象,最终导致了膜的电化学功能失效。

3 结论

本研究将不同质量分数湮灭剂碳酸铈(0~0.6%)直接添加到全氟磺酸树脂制膜液中,机械混合搅拌使其分散均匀,再与膨体聚四氟乙烯微孔膜完全浸润后覆合,成功制备了厚度 12 μm 不同湮灭剂含量的增强质子交换膜。其中,湮灭剂质量分数为 0.3%的 KR-0.3 复合膜具有较高电学性能和较长的使用寿命,OCV 加速耐久测试 1 150 h,远远超过 DOE 测试的标准。该复合膜制备工艺简捷,具备良好的规模化实施基础。碳酸铈作为自由基湮灭剂,可在膜中稳定存在并持续发挥作用,显著提升燃料电池质子交换膜的化学耐久性(OCV 运行时间由 550 h 延长至 1 150 h)。碳酸铈因兼具经济性、工艺适配性、功能稳定性及工业化可行性,作为自由基清除剂在质子交换膜中具有明确的优化价值与工程应

用前景,为兼顾长寿命与高性能的燃料电池膜材料开发提供了可行方案。

参考文献:

[1] Hasan M N, Ishraque M F, Shezan S A, *et al.* Hydrogen and fuel cells as the cornerstones of the universal energy transfer — A comprehensive review [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2026, 209: 153486.

[2] Abbasian Hamedani E, Alenabi S A, Talebi S. Hydrogen as an energy source: A review of production technologies and challenges of fuel cell vehicles [J]. *Energy Rep*, 2024, 12: 3778-3794.

[3] Wolfenstetter F, Kreitmeir M, Schoenfeld L, *et al.* Experimental study on water transport in membrane humidifiers for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47 (55): 23381-23392.

[4] Murphy O J, Hitchens G D, Manko D J. High power density proton exchange membrane fuel cells [J]. *J Power Sources*, 1994, 47: 353.

[5] 王 诚,王树博,张剑波,等. 车用燃料电池膜耐久性研究[J]. *化学进展*, 2015, 27(4): 424-435.

- [6] Cheng X, Zhang J, Song C, *et al.* Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells [J]. J Power Sources, 2007, 167(1): 25-31.
- [7] Inba M, Taro K, Kiriake M, *et al.* Gass crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells [J]. Electrochim Acta, 2006, 51: 5746-5753.
- [8] Wu J F, Yuan X Z, Martin J J, *et al.* A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies[J]. J Power Sources, 2008, 184: 104-119.
- [9] LaConti A B, Hamdan M, McDonald R C. State-of-the-art performance and durability [C]//Vielstich W, Gasteiger H A, Lamm A Eds. Handbook of Fuel Cells; Fundamentals, Technology, and Applications; John Wiley & Sons; New York, 2003, 3: 647-662.
- [10] Huang L, Deng Q, Yang X, *et al.* Highly durable perfluorosulfonic acid proton exchange membrane by combining inorganic free radical scavengers and organic antioxidants[J]. Int J Hydrogen Energy, 2024, 69: 855-862.
- [11] Arman Z, Besharati H, Vatanpour V. The role of nanomaterials in addressing challenges in proton exchange membranes: A comprehensive review[J]. Int J Hydrogen Energy, 2025, 181: 151779.
- [12] Dustin B, Situ Y, Cheng T, *et al.* Effect of CeO_x crystallite size on the chemical stability of CeO_x nanoparticles[J]. J Electrochem Soc 2014, 161(10): 1075-1080.
- [13] Pangiotis T, Javier P, Federico M, *et al.* Degredation mitigation in PEM fuel cells using metal nanoparticle additives[J]. J Mater Chem A, 2011, 21: 19381-19388.
- [14] Zhu Y, Pei S P, Tang J K, *et al.* Enhanced chemical durability of perfluorosulfonic acid membranes through incorporation of terephthalic acid as radical scavenger [J]. J Membr Sci, 2013, 432: 66-72.
- [15] Pangiotis T, Javier P, Vija R, *et al.* Platinum supported on CeO₂ effectively scavenges free radicals within the electrolyte of an operating fuel cell [J]. Chem Commun, 2011, 47: 11549-11551.
- [16] Zhao W, Tang H L, Zhang H J, *et al.* Synthesis of Nafion/CeO₂ hybrid for chemically durable proton exchange membrane of fuel cell [J]. J Membr Sci, 2012, 421: 201-210.
- [17] Endoh E, Terazono S, Widjaja H, *et al.* Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004, 7: A209-A211.
- [18] Coms F D, Liu H, Owejan J E. Mitigation of perfluorosulfonic acid membrane chemical degradation using cerium and manganese ions [J]. ECS Trans, 2008, 16: 1735-1747.
- [19] Park Y, Kim D. Chemical stability enhancement of Nafion membrane by impregnation of a novel organic •OH radical scavenger, 3,4-dihydroxy-cinnamic acid [J]. J Membr Sci, 2018, 566: 1-7.

Radical scavengers for synergistic enhancement of proton exchange membrane durability and fuel cell performance

YANG Dawei^{1,2}, HAN Minfang¹, GAO Qixiu², ZHOU Shouyong³

(1. State Key Laboratory of Power System Operation and Control, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Suzhou Thinkre New Material Co., Ltd., Suzhou 215200, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China)

Abstract: The durability of proton exchange membranes (PEMs) for fuel cells is typically enhanced by incorporating radical scavengers that mitigate oxidative degradation caused by highly reactive free radicals. However, this strategy often compromises the electrical properties of the membrane. This study aims to determine the optimal loading of radical scavengers in industrial-grade PEMs to achieve a balanced trade-off between chemical durability and electrochemical performance. Cerium carbonate, employed as a radical quencher, was directly added to a perfluorosulfonic acid resin solution at concentrations ranging from 0 to 0.6%. Following dispersion and mixing, the solution was used to impregnate an expanded

polytetrafluoroethylene (ePTFE) microporous membrane and subsequently laminated to fabricate composite membranes with a uniform thickness of 12 μm . The resulting membranes were systematically characterized in terms of fundamental physicochemical properties, fuel cell performance, and durability under accelerated open-circuit voltage (OCV) conditions. Results demonstrated that while higher quencher loadings led to a progressive decline in electrochemical performance, their impact on the membrane's fundamental properties remained minimal. At a cerium carbonate content of 0.3%, the composite membrane exhibited a favorable combination of high fuel cell performance and an extended accelerated OCV durability of 1 150 hours, representing an optimal balance between durability and electrical output. The direct incorporation of the radical quencher into the resin solution via mechanical mixing offered a simple, scalable, and precisely controllable approach for membrane fabrication. This method thus provides a viable formulation strategy for the industrial production of proton exchange membranes that achieve both long operational lifetime and high performance.

Key words: fuel cell; proton exchange membrane; radical scavengers; durability; industrial grade

第二十一届京津冀地区研究生膜技术论坛在沧州成功举办

2026年5月16日,由北京膜学会主办,沧州市天津工业大学研究院、天津工业大学先进分离膜材料全国重点实验室、沧州师范学院河北省环渤海生物材料重点实验室联合承办的“第二十一届京津冀地区研究生膜技术论坛”在沧州师范学院隆重举行。活动期间,北京膜学会第九届第三次会员代表大会也同期顺利召开。

本次论坛以“创新膜科技,青春更精彩”为主题,是论坛创办二十一年来首次走进河北、走进沧州,是沧州融入京津冀协同发展、打造中国膜谷的标志性里程碑。本届论坛规模创历史之最,京津冀等地区32所高校和科研院所、9家企业的代表,共800余人参会,科学云线上参会人数达1.9万人次;研究生口头报告数量达195个,首次设立科普专场。

北京膜学会常务理事、天津工业大学何本桥教授主持了开幕式。沧州市副市长王少杰在开幕式上首先致欢迎词,立足沧州战略区位优势,全面推介全市膜产业发展布局及政策支撑,并诚邀膜领域人才与项目扎根沧州,共建“中国膜谷”。北京膜学会理事长、清华大学王保国教授,沧州市天津工业大学研究院院长魏俊富教授和沧州师范学院党委副书记范小振教授先后致辞。

开幕式后,北京膜学会副理事长、天津大学王志教授作了题为“二氧化碳分离膜工业规模制备技术开发”的大会特邀报告,围绕国家“双碳”战略,展示了膜技术在碳捕集领域的前沿突破和产业落地。大会报告由北京膜学会副理事长、北京化工大学张卫东教授主持。

随后,论坛进入研究生分会场报告环节。本次论坛设置十一个分会场(含一个科普视频专场),涵盖双碳领域膜与膜过程、能源领域膜与膜过程、生命健康领域膜与膜过程、水处理领域膜与膜过程、膜污染与控制技术及新膜与膜过程共六大方向。来自京津冀及周边高校、科研院所的研究生依次登台作专题学术报告,聚焦膜技术领域热点难点问题,分享最新研究成果、交流创新思路与实践探索,充分展现了新时代青年科研学子锐意进取的精神风貌、扎实的科研功底与强劲创新活力,集中彰显了我国膜科学与技术领域蓬勃向上的发展态势和前沿科研实力。

论坛闭幕式上,沃顿科技股份有限公司总工程师吴宗策做了题为“国产高性能海水淡化反渗透膜创新研发及应用”的报告,天津膜天膜科技股份有限公司技术总监刘彬做了题为“超滤+技术迭代升级及其在市政污水与工业水处理中的应用”的报告。两场报告紧贴产业实际,为青年学者提供了产学研融合的新思路。报告分别由北京膜学会副理事长、北京理工大学赵之平教授和北京膜学会理事、天津工业大学王志刚教授主持。

闭幕式颁奖仪式由北京膜学会秘书长、清华大学林亚凯副研究员主持。本次论坛为33名“优秀报告奖”获得者、9名“优秀科普奖”获得者以及5名“北京膜学会杰出青年成果奖”得主颁发了证书,以此激励更多青年人才勇攀科研高峰。闭幕式会上,还宣布了第二十二届京津冀地区研究生膜技术论坛将于2027年由中国矿业大学(北京)承办,承办方做了宣讲发言。

本次论坛得到了沃顿科技股份有限公司、天津膜天膜科技集团股份有限公司和山东招金膜天股份有限公司的大力支持,以及天津睿泽科技发展有限公司、沧州明珠塑料股份有限公司、云帆(天津)仪器有限公司和Membranes期刊的赞助支持,充分彰显了北京膜学会长期以来在推动膜科学与技术产业化进程中的桥梁与纽带作用。作为国内膜科技界最具活力的学术团体之一,北京膜学会紧密联合行业龙头企业与创新力量,持续促进高校、科研院所与产业界之间的深度合作,其发起和组织的系列论坛、技术研讨及科技评价活动,已逐步成为膜产业技术风向标和产学研协同创新的重要推手,在业内赢得了广泛认可与高度影响力。