

质子交换膜燃料电池冷启动研究综述

刘罗祥, 宋珂

(同济大学汽车学院, 上海201804)

摘要: 质子交换膜燃料电池具有工作温度低、能量转换效率高等诸多优点, 在车辆、移动电源等设备都有广阔的应用前景。然而目前仍存在许多亟待解决的问题, 如制造成本, 耐久性, 冷启动性能等, 制约其商业化发展。燃料电池冷启动能力的提升对促进燃料电池汽车的推广应用有重要意义。从冷启动研究目标和现状, 结冰的影响分析, 冷启动策略等方面对文献进行综述分析和总结, 为燃料电池冷启动相关研究提供支持。

0引言

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种具有广泛应用前景的能量转换装置, 在汽车、固定/便携式发电装置、辅助动力系统, 甚至潜艇和航天飞机等领域都具有应用潜力。质子交换膜燃料电池将化学能直接转化为电能, 与传统内燃机相比, 能量转换效率较高、清洁、工作噪声小。质子交换膜燃料电池的正常运行需要不断地从流道向催化剂层供应燃料和氧化剂, 同时排出产物水。在低于冰点温度下, 产生的水可以在多孔层甚至在流道中结冰。冰堆积后, 阻塞气体通道, 覆盖催化剂层, 阻碍反应进行, 最终导致启动失败^[1]

。冷启动是PEMFC实现商业化亟待解决的关键问题之一。从冷启动研究目标和现状, 结冰的影响分析, 冷启动策略等方面进行总结, 以期为PEMFC的冷启动相关研究提供支持。

1冷启动研究目标及现状

2005年, 美国能源部 (DOE) 制定了第一个车用燃料电池低温冷启动目标: 在2010年之前成功实现-20 的冷启动。美国能源部发布的最新目标要求到2020年实现在30秒内从-20 快速启动, 达到50%的额定功率。同时需要实现-30 无辅助启动和-40 的辅助启动。欧洲从2015年到2020年燃料电池开发方案的冷启动目标是-25 。

从20世纪60年代第一个实用的氢氧燃料电池组被研制成功以来, 经过几十年的研究和开发, PEMFC的冷启动性能方面也取得了重大进展。冷启动性能可以通过启动温度下限和启动时间两个因素来评价。启动时间指的是达到50%额定功率的时间。对于车用燃料电池, 冷启动性能近年来有了显著的改善。本田在2002年交付了第一辆燃料电池汽车, 2004年实现了-11 的冷启动。全球著名燃料电池供应商加拿大巴拉德公司在2004年达到-20 的冷启动温度。据报道, 2005年, 韩国现代的途胜燃料电池汽车能够从-10 启动。2009年, 丰田燃料电池汽车FCHV-adv将冷启动极限进一步提高到-30 , 并在运行期间承受了-37 的低温。丰田的Mirai冷启动温度为-30 。现代在2018年推出的NEXO燃料电池汽车中实现了30s内在-29 的冷启动。

2结冰的影响

燃料电池内的水结冰不仅影响反应速率、阻碍反应进行, 而且会在燃料电池中产生不平衡的应力, 当冰的体积随着融化而变小时, 应力逐渐消失。随着冰的相变, 燃料电池中不平衡应力的重复产生和消失将在一定程度上损害组件的结构和性能, 进而造成燃料电池的衰减和寿命的降低^[2]

。衰减的主要原因是水结冰后冰对膜和催化剂层等燃料电池关键部件的损害。对关键部件的损害可分为四个部分: 对膜的影响、对催化剂层 (CL) 的影响、对气体扩散层 (GDL) 的影响以及对膜电极组件 (MEA) 的影响。

Oszcipok等人^[3]

通过电化学阻抗谱和循环伏安法研究了在等温恒压条件下单个电池的冷启动行为。结果表明, 膜的接触电阻以每次冷启动5.4%的速率增加, 电化学活性表面积以每次冷启动2.4%的速率降低。

对于催化剂层, HwangGS等人^[4]

的电镜扫描结果表明, 水在催化剂层的孔隙内优先结冰并导致催化剂层损伤。在冷启动循环之前通过优化的吹扫过程可以减轻催化剂层的裂化损伤。

对于GDL, 孔中形成的冰可导致其多孔结构的变化。它可以改变GDL的性质, 例如气体的渗透性和疏水性。这些性质对于排水和运输反应物的性能至关重要。詹志刚等^[5]

对PEMFC进行了多工况下的冷启动实验,从电镜扫描下的微观结构中看到,水结冰后碳纤维被折断,从而影响GDL中气体传输通道的疏水性,导致气体扩散和排水能力下降。

Alink等人^[6]

在-

20

到0.5 下

进行10次冻融循环试

验,从电镜扫描下的MEA样本中可以看

出电极表面出现明显损伤。Yang等人^[7]

还关注了PEMFC冷启动过程中MEA的耐久性,通过观察发现阴极CL孔隙坍塌和致密化,以及由于冷启动操作而使Pt溶解到膜中。

综上,冷启动时燃料电池内的冰不仅会影响反应速率,阻碍反应的进行,导致冷启动失败,而且还会对质子交换膜、催化剂层、气体扩散层等关键部件造成不可逆的损害,使燃料电池耐久性下降,寿命降低。

3冷启动策略

冷启动成功的关键因素是电池加热速率与积冰速率的动态比。因此,吹扫和加热是辅助冷启动的两个重要手段。

3.1吹扫

研究发现,冷

启动前的状态对成功冷启动至关

重要;尤其是膜和催化剂层的初始含水量。许澎等人^[8]

通过建立燃料电池一维吹扫水传递模型研究了吹扫过程中的燃料电池含水量变化。结果表明吹扫可明显降低燃料电池内部的残余水,提高燃料电池低温冷启动性能。Yan等人^[9]

在-5 启动条件下将不同的吹扫方式加以比较,结果表明,未吹扫的情况下,电池冷启动失败。通过吹扫可以使电池冷启动成功,而使用60 的干燥N₂对电池进行吹扫后,电池冷启动性能最好。

虽然气体吹扫可以有效去除PEMFC中的残余水,提高冷启动性能,但它可能会导致催化层的损伤。此外,在实际应用中还需考虑额外的能耗和冷启动时间的增加。未来快速吹扫方法的研究可以考虑如何减小对催化层造成的损害。

3.2辅助加热

通过加热进行燃料电池辅助冷启动的方法主要包括电加热、气体加热、冷却液加热等。

3.2.1电加热

利用添加负载产生的热量加热电池。罗晓宽等^[10]

提出在燃料电池集流板外侧

布置电加热丝的方法,提高PEMFC的冷启动能力。Zhou

等人^[11]

提出了一种以电加热器为热源的新型变热负荷控制辅助冷启动方法。将100W电加热源沿20个单体电池组成的电堆分布。通常位于中间的电池先成功启动,然后利用余热加热相邻电池,从而实现电堆在-20 下成功启动。但是他们的方案都需要外加电源,使得整个系统更加复杂,而且启动速度较慢。

3.2.2气体加热

使用压缩机向电池阴极通入

热空气,达到融冰效果。Honda公司已经申请了相关专利^[12]

,他们认为用90 以上的热空气对电堆加热速度较快,但是压缩机获得热空气需要能量,这就需要额外的供电设备,同时对电堆材料的热应变要求比较高。

3.2.3冷却液加热

Wexel等人^[13]

在冷启动之前通过加热冷却液来对电池堆进行预热，改善电池堆启动条件。Martin^[14]

不单单通过冷却液循环加热电池，还将冷启动过程中的冷却循环改为脉冲式循环，减小冷却循环在启动过程中的能量损失，加快电池堆温度上升速度。由于冷却液通道在电堆内均匀分布，加热过程可以均匀高效。同时不需要安装额外的附件，克服了直接电加热方法的一个缺陷。冷却液加热法的主要问题在于冷却液的热容量相对较高，这可能导致较高的能耗，更重要的是，考虑到冷却液本身具有较大的热质量，需要更多的时间进行加热，这将会使冷启动时间较长。

3.2.4 氢氧外部催化加热法

随着氢氧混合物的控制燃烧技术的发展，有学者提出可以用氢氧催化反应产生的热量来快速加热燃料电池堆^[15]。但由于增加了额外燃烧器的重量和体积，同时增加了辅助部件的安装和控制的复杂性，使得这种方法在汽车应用中并不实际可行。

4 结语

冷启动性能是决定PEMFC能否商用化的关键性能之一，如何提高PEMFC在0℃以下低温环境启动能力是当前燃料电池的研究热点和难点问题。通过对文献分析总结，得出以下结论。

（1）尽管有许多现有策略对冷启动性能进行优化，如前所述，如吹扫、辅助加热等。但由于技术水平限制，现有冷启动策略需要较长的加热时间。然而，在实际应用中，如燃料电池汽车，启动时间需要足够短以满足应用需求。因此，启动时间是目前冷启动亟待解决的问题之一。

（2）冷启动的另一个挑战是冷启动性能和耐久性之间的折衷。通常，快速冷启动需要通过快速加热来完成，容易加速电极等的衰退，影响耐久性。因此如何在不降低燃料电池耐久性的前提下改善其冷启动能力是燃料电池冷启动的关键问题。

（3）未来关于冰的形成机理，如何防止结冰，结冰后的快速除冰技术，快速除冰过程对燃料电池的影响机理，如何充分利用反应热来提高冷启动能力等相关问题的深入研究，将推动燃料电池冷启动的研究进程。

参考文献:

- [1] Luo Y, Jiao K. Cold start of proton exchange membrane fuel cell [J]. Progress in Energy and Combustion Science 2018, 64:29 – 61.
- [2] Wan Z, Chang H, Shu S, et al. A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. Energies, 2014, 7 (5):3179 – 3203.
- [3] Oszcipok, M.; Riemann, D.; Kronenwett, U.; Kreideweis, M.; Zedda, A. Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells. J. Power Sources 2005, 145,407 – 415.
- [4] Hwang G S, Kim H, Lujan R, et al. Phase – change – related degradation of catalyst layers in proton – exchange – membrane fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2013, 95:29 – 37.
- [5] 詹志刚,吕志勇,黄永,等. 质子交换膜燃料电池冷启动及性能衰减研究 [J]. 武汉理工大学学报,2011,33(1):151 – 155.
- [6] Alink R, Gerteisen D, Oszcipok M. Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub – zero operation—An in situ and ex situ analysis [J]. Journal of Power Sources, 2008, 182(1):175 – 187.
- [7] Yang, X. G.; Tabuchi, Y.; Kagami, F.; Wang, C. – Y. Durability of membrane electrode assemblies under polymer electrolyte fuel cell cold – start cycling [J] Electrochem. Soc. 2008, 155, B752 – B761.
- [8] 许澎,高源,许思传. 质子交换膜燃料电池停机后吹扫仿真 [J]. 同济大学学报:自然科学版,2017,45(12):1873 – 1878.
- [9] YAN Q G, TOGHIANI H, LEE Y W, et al. Effect of sub – freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 1242 – 1250.
- [10] 罗晓宽,俞红梅,徐双丽,等. 一种 0℃ 以下快速启动的质子交换膜燃料电池 [P]. 101447580, 2009 – 06 – 03.
- [11] Zhou Y, Luo Y, Yu S, et al. Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247:738 – 748.
- [12] Hiroyukia. Start Control Device for Fuel Cell System [P]. US: 6815103, 2004 – 11 – 09.
- [13] Wexel D M, Hbomeyr R T J. Cold start pre – heater for a fuel cell system [P]. US: 7368196B2, 2008 – 05 – 06.
- [14] Martin M H. Pulsed coolant control for improved stack cold starting [P]. US:0178342A1, 2007 – 08 – 02.
- [15] Schultze M, Mantzaras J. Hetero – /homogeneous combustion of hydrogen/air mixtures over platinum: fuel – lean versus fuel – rich combustion modes. Int J Hydrogen Energy 2013; 38: 10654 – 10670.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/160300.html>