质子交换膜燃料电池冷启动策略研究现状

张宝斌

（华北理工大学机械工程学院，河北唐山063009）

摘要：质子交换膜燃料电池（PEMFC）是最具有应用前景的新能源技术，虽然其具有能量转化率高、功率密度高、零排放等优点，但是其冷启动仍然制约其商业化进程。从PEMFC的结构和工作原理进行分析，介绍其冷启动过程启动机理和PEMFC性能的变化，重点对PEMFC的冷启动策略进行概述。在此基础上，通过对不同冷启动策略的总结得出结论。

0引言

质子交换膜燃料电池（proton exchange membrane fuel cell,PEMFC）直接在电池内部发生化学反应，从而把化学能转化成电能，生成物仅有水和热量，不会产生污染环境的温室气体，且具有功率密度高、工作温度低、响应迅速、操作方便、安全可靠等优点[1]，面对日益恶化的环境问题，是最具有应用前景的一种燃料电池[2]。在其能量转换过程中，没有经过热机过程，不受卡诺循环限制，能量转化率大约在50%[3]，因此在汽车、发电系统和电源系统等方面被广泛运用。虽然质子交换膜燃料电池具有很多优点，但是为了实现其商业化还需要解决一些问题，例如：冷启动策略、使用寿命和生产成本等，其中冷启动是制约其商业化的最大障碍，在低温下，由于超冷的水、冰的形成和反应部位的堵塞，使得PEMFC操作性能和电池寿命降低，从而可能对电池组件造成不可逆转的损伤[4]。因此，为了保证PEMFC的工作性能，需要通过冷启动方法快速实现PEMFC温度的升高，达到PEMFC的工作温度60~80℃[5]，从而使PEMFC更广泛地应用于实际生产中。

1 PEMFC工作原理

PEMFC电池主要由质子交换膜、双极板和电极（阴极和阳极）组成。其中质子交换膜、阳极和阴极组合成膜电极装置（MEA），它是PEMFC的关键部件。此外，PEMFC还包括催化层、气体扩散层和气体通道等结构[6]，冷启动过程中可能会造成MEA损伤和催化层结构改变等问题[7]，致使燃料电池冷启动失败，PEMFC的工作原理如图1所示。

在阳极催化剂的作用下，氢气分解成氢离子和电子，阳极反应式为：

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

氢离子通过电解质迁移到阴极，电子通过外电路迁移到阴极，在阴极催化剂作用下，氢离子和电子与空气中供应的氧气反应生成水，其反应式为：

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O + 热量 \quad (2)$$

总反应方程式为：

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + 热量 \quad (3)$$

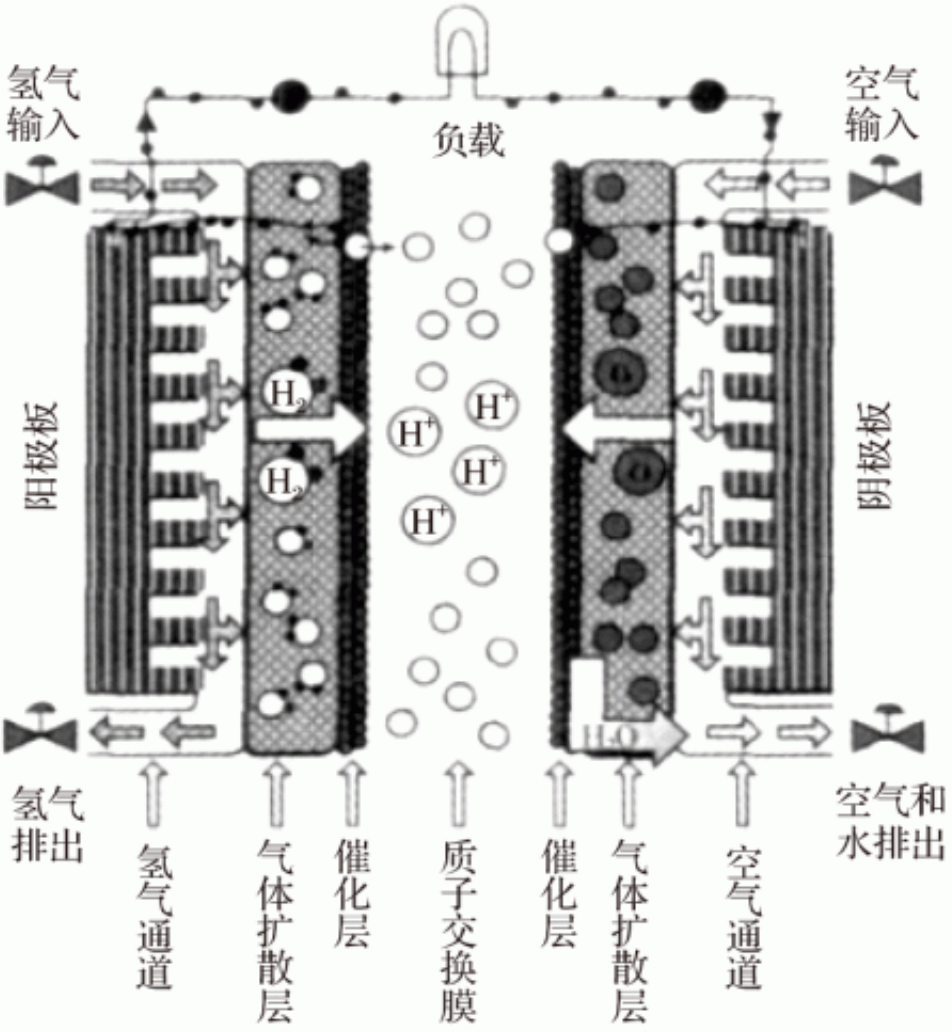

图1　PEMFC结构与电极反应示意图[8]

2 PEMFC冷启动特性

2.1 PEMFC冷启动机理

冷启动是制约PEMFC商业化进程的最大障碍。当电池正常工作时，水以气态或液态存在于电池内部，从催化层输送到气体扩散层，最后在阴极流道的对流作用下排出[9]。但是，当电池启动温度处于0℃以下时，燃料电池反应生成水有可能形成冰，阻止化学反应的进行。如果外部温度在0℃左右，在生成热的作用下，水的温度提高到0℃以上，液态水将会排出；反之，反应生成的水将结冰[10]，覆盖反应气体流道、催化层和膜电极，从而阻碍电化学反应的进行。同时因为膜电极结冰的体积膨胀作用，损坏电极结构，降低燃料电池性能[11]。

燃料电池的冷启动过程可以分为以下3个阶段[12-13]：

第一阶段：在燃料电池冷启动开始阶段没有冰形成，首先在电池阴极产生水，随着反应的进行，阴极侧含水量逐渐升至饱和状态。

第二阶段：当阴极侧含水量上升至饱和状态时，继续产生的水就会在阴极侧结冰堆积。同时，化学反应放出的热提高电池温度。如果电池温度在阴极侧催化剂层全部被冰覆盖之前仍低于0℃，燃料电池就会停止运行，此时冷启动失败。反之，冰会在融化过程中吸收热量，保证电池温度在0℃左右[14]。

第三阶段：在阴极侧催化层的全部冰融化后，电池温度会逐渐上升至适宜的工作温度。因此，电池冷却系统可以工作，保证燃料电池稳定运行。

2.2冷启动过程PEMFC的性能变化

冷启动过程中性能的改变制约着启动的成功与否。侯俊波[15]等认为，在寒冷的冬季环境中水结冰体积变大致使催化层、膜电极与扩散层材料结构和性能下降。JunboHou[16]等研究发现，连续失败的冷启动有可逆的性能损失，但没有明显的退化，同时失败的冷启动意味电池电压降至甚至低于0V；利用催化层内反应区域内变化的模型分析得到，PEMFC可逆的性能损失与形成的水或冰的量、水的位置或分布有关。RuiLin[17]等采用印刷电路板技术研究冷启动过程中不同操作下内部电流和温度的变化。研究发现，成功实现冷启动后，PEMFC的偏振曲线基本没有明显下降，但是冷启动失败后，曲线会迅速降低。冷启动过程中最高的电流密度出现在入口区域，然后到达电池堆的中间区域，并伴随着热漂移。Y.Hiramitsu[18]等分析了PEMFC冷启动对离子浓度与氧渗透的影响，结果表明，当催化层具有高离子浓度时，冷启动性能和耐久性良好，因为催化层有较好的氧渗透作用。Fang-ming Jiang[19]等建立一个多阶段三维模型研究冷启动过程中热生成与并形成的交互作用。研究发现，在电池堆温度升高的情况下，在阴极催化层中，大量的水会被运输到膜中，而较少的冰形成。

此外，膜的水分越多，电池堆的温度越高，膜的阻力就越小，电池堆电压更高。詹志刚[20]等研究发现，在电池反复冷启动后，碳纸表面PTFE颗粒部分分离，催化层表面产生裂纹，碳纤维骨架更加光滑，冰的冻胀应力将部分碳纤维折断，使电池性能衰减。

3 PEMFC冷启动策略

质子交换膜燃料电池是一个多输入、多输出、不确定的非线性时变的强耦合系统[21]，冷启动过程中受系统结构、操作参数和其他因素影响，为了实现PEMFC冷启动，目前国内外许多学者对其冷启动方法进行研究，以此来实现电池冷启动。文中主要介绍其冷启动研究现状。

3.1氢氧反应辅助冷启动

相比于传统的辅助供热方法，氢氧燃烧辅助供热具有更多优点，能够满足燃料电池的低温启动要求。QianGuo[22]等采用阳极氢氧催化反应辅助实现PEMFC从-20℃启动，其通过建立氢氧催化反应三维多相冷启动模型进行研究。研究结果表明，电极的加热位置对催化反应没有显著影响，启动电流密度应该适中，同时由于氢氧催化反应，阳极的加湿性降低了膜的欧姆电势，致使冷启动性能提高。Yueqi Luo[23]等研究了阴极和阳极氢氧催化反应在催化剂层（CL）通过铂催化剂进行低温反应辅助PEMFC冷启动，结果表明，在最大功率模式下，且阳极中空气摩尔分数应高于16%，阳极催化反应能实现PEMFC从-25℃冷启动13s内完成， 阴极催化反应无法实现从-25℃启动 ；阳极催化反应在催化层中产生多余的水，阳极的水加湿可以降低膜电极的电阻，从而提高功率输出，阴极催化反应在阴极催化剂中也会产生水会增加冰的形成速率，导致冷启动过程的失败；在冷启动过程中，阳极催化反应的热生成速率增加。然而对于阴极催化反应，热生成速率降低。与上述2者在膜电极燃烧供热不同，郑俊生[24]等为了实现质子交换膜燃料电池的冷启动，提出了一种把氢气和空气预混合气体催化燃烧，然后利用尾气进行辅助供热的低温启动策略，在此基础上，采用

试验台进行研究，冷启动试验台如图2所示。

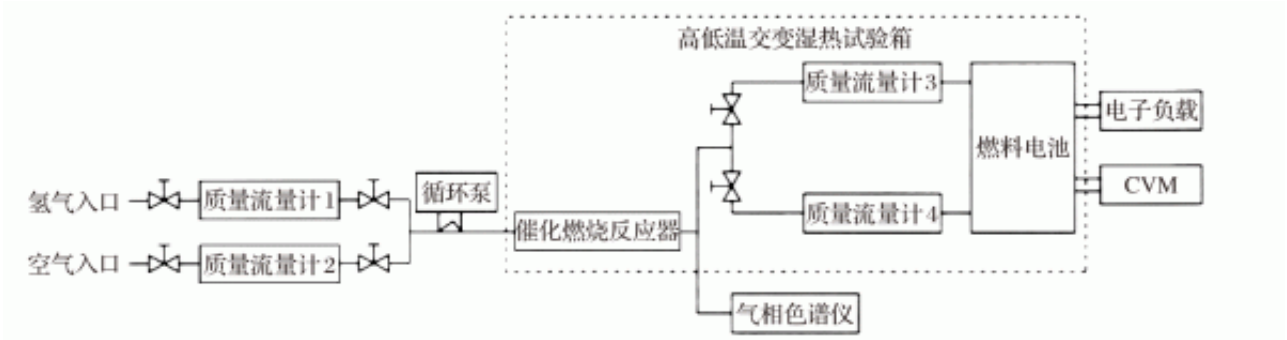

图2 PEMFC冷启动试验平台示意图

实验结果表明，混合气流量增加不仅可以提高平均温度，而且加快反应速率 ；随着反应物混合气体催化燃烧，然后利用尾气进行辅助供热的低温启动策略，在此基础上，采用试验台进行研究，冷启动试验台如图2所示。实验结果表明，混合气流量增加不仅可以提高平均温度，而且加快反应速率；随着反应物混合气体中氢气体积分数的增加，质子交换膜燃料电池的冷
启动时间缩短；当混合气体中氢气体积分数是5
%，气体流量是3L/min^{-1}
时，其温度540s内可以升高到零度以上，且燃烧反应稳定后再通入尾气更利于温度提高，满足PEMFC的冷启动要求。

通过对氢氧反应辅助供热实现冷启动分析发现，在膜电极表面反应可以快速实现温度升高，但温度过高可能会烧毁膜电极，导致燃料电池停止工作；外辅助的氢氧燃烧供热既能实现温度快速上升，又能解决膜电极破坏问题，安全、高效地实现PEMFC冷启动。

3.2改变参数冷启动

Qing Du[25]等为了成功实现PEMFC的冷启动，提出了最大功率冷启动策略，通过建立最大功率冷启动模型与其他模型进行比较。结果显示，在最大功率冷启动方法下，电流密度维持在较高水平，同时平衡热生成和冰的形成，与恒压和恒流模式相比，最大功率冷启动模式具有更强的启动能力，从而成功实现PEMFC的冷启动。Fei Jia[26]等针对PEMFC启动过程中电压突然降低导致的电流超调提出了线性启动策略。实验研究结果表明，采用线性启动策略可以有效减小电流超调幅度。YueqiLuo[27]等研究了质子交换膜燃料电池恒功率、恒流、恒压模式下的冷启动，阐述了3种启动模式的差异。结果表明，与恒流、恒压模式不同，恒功率模式下初始含水量和启动温度可能会限制能量输出，导致PEMFC无法获得持续的功率输出，可能会使冷启动失败。

燃料电池的工作参数影响着冷启动的成败，此方法可以不必增加外部设备，直接改变工作参数实现冷启动，这样可以减少成本，使系统结构简化。

3.3气体吹扫冷启动

罗马吉[28]等提出了干空气二次吹扫除水的冷启动策略，同时通过实验得到吹扫除水后质子交换膜燃料电池的水含量，内阻的变化及其冷启动性能，干空气二次吹扫除水系统如图3所示。实验结果显示，通过吹扫除水可以在较短时间内有效除水，升高单电池内阻，并且不会产生无法修复的损伤，因此，单个燃料电池从-10℃成功启动可以利用干空气进行二次吹扫除水完成。Sung Il Kim[29]等在冷启动过程中采用阴极侧通氢的方法净化PEMFC，实验结果表明，PEMFC清洗性能得到提高，加氢净化法可以有效去除阴极的水，使PEMFC的冷启动性能得到改善。

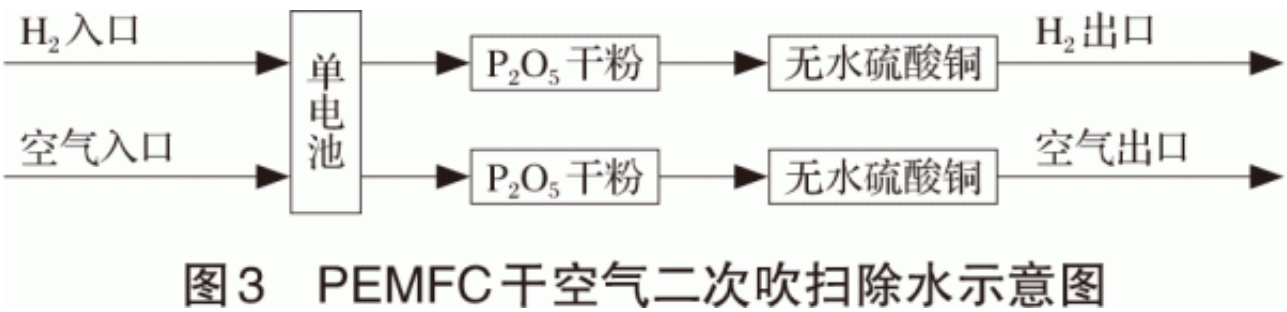

图3 PEMFC干空气二次吹扫除水示意图

当温度低于0°C时，电池内的水会结成冰，阻止电池的启动。针对电池的结冰问题，采取吹扫除水的策略来提高冷启动性能，实现燃料电池的冷启动。

3.4其他冷启动

为了更好的实现燃料电池的冷启动，学者们在不断探索冷启动的其他策略。Geonhui Gwak[30]等依据PEMFC低温启动过程中的3个阶段，设计了既能实现燃料电池冷启动，又能降低电池内的冰积累速率的冷启动策略，此策略利用三维瞬态冷启动模型在不饱和阶段提高PEMFC操作电流进行数值模拟。数值模拟结果表明，在不饱和阶段提高操作电流有利于提高冷启动性能，为以后实现PEMFC冷启动提供了参考。RuiLin[31]等采用印刷电路板技术研究电流密度的分配，通过实验结果表明，冷启动开始时增加负载与设置温度可以降低冷启动时间，实现燃料电池的快速预热，同时得到冷启动过程中电流密度最高初始值出现在入口区域附近。Nilson Henao[32]等为了减小冷启动过程中的能量消耗，设计了一种基于庞特里亚金最小原理的时间最优PEMFC冷启动策略。实验结果表明，通过计算得到合理加热电池堆的时间，这样可减少自然对流产生的热量损失。当电池堆温度达到工作温度时，就会实现PEMFC的启动。

4结语

冷启动策略是保证质子交换膜燃料电池性能的关键。目前，国内外学者研究了各种冷启动策略，本文对主要的冷启动策略进行总结与分析，得到如下结论。

（1）冷启动过程中由于冰的形成覆盖催化层活性表面，阻止气体无法发生反应，从而导致冷启动失败。

（2）目前PEMFC冷启动主要有氢氧催化反应、改变工作参数、气体吹扫等策略，这些方法基本能实现PEMFC冷启动，但大部分都是通过辅助手段实现的，这样会加重系统负担，增加制造成本。

参考文献

[1] Ana Paula Silva, Renan M. Galante, Pablo R. Pelizza, et al. A combined capillary cooling system for fuel cells[J].Applied Thermal Engineering, 2012, 41: 104−110.

[2] 赵波，肖铎，苏夏.基于模糊控制的PEMFC控制器设计[J].信息技术，2012，36（7）：21−24，28.

[3] 童正明，黄浩明，李立楠，等.燃料电池发动机电堆散热的控制[J].化工进展，2015，34（8）：3009−3014.

[4] Sen Huo , Nathanial James Cooper, Travis Lee Smith, et al. Experimental investigation on PEM fuel cell cold start behavior containing porous metal foam as cathode flow distributor[J]. Applied Energy, 2017, 203: 101−114.

[5] Hwang, S. H , M. S. Kim. An experimental study on the cathode humidification and evaporative cooling of polymer electrolyte membrane fuel cells using direct water injection method at high current densities[J].Applied Thermal Engineering, 2016, 99: 635−644.

[6] Abdellah Beicha.Modeling and simulation of proton exchange membrane fuel cell systems[J].Journal of Power Sources, 2012,

205: 335-339.

[7] 冯军，詹志刚，何晓波，等.PEM燃料电池低温环境启动过程中水热平衡研究[J].武汉理工大学学报（交通科学与工程版），2017，41（1）：113-118.

[8] 鲜亮，肖建，贾俊波，等.质子交换膜燃料电池冷启动模型研究[J].太阳能学报，2011，32（12）：1857-1863.

[9] 胡鸣若，朱新坚，顾安忠，等.质子交换膜燃料电池的水热管理[J].电池，2003，33（4）：258-260.

[10] 周苏，郑岚，陈凤祥，等.PEMFC电堆内部水结冰、融化及冷启动过程的研究[J].电源技术，2012，36（7）：976-980.

[11] 翁元明，林瑞，张路，等.质子交换膜燃料电池冷启动水热分布研究进展[J].化工进展，2013，32（s1）：64-69.

[12] Geonhui Gwak, Johan Ko, Hyunchul Ju. Numerical investigation of cold-start behavior of polymer-electrolyte fuel-cells from subzero to normal operating temperatures -Effects of cell boundary and operating conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(36): 21927-21937.

[13] Mao L, Wang C Y. Wang. Analysis of Cold Start in Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 154(2):B139-B146.

[14] 马建新，高鑫，张存满.质子交换膜燃料电池冷启动机理及冷启动策略[J].电源技术，2009，33（7）：533-540.

[15] 侯俊波，俞红梅，张生生，等.PEMFC 0℃以下保存与启动研究进展[J].电源技术，2006，30（9）：779-784.

[16] Junbo Hou, Hongmei Yu, Min Yang, et al. Reversible performance loss induced by sequential failed cold start of PEM fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(19): 12444-12451.

[17] Rui Lin, Xuwei Lin, Yuanming Weng, et al. Evolution of thermal drifting during and after cold start of proton exchange membrane fuel cell by segmented cell technology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(23): 7370-7381.

[18] Y. Hiramitsu, N. Mitsuzawa, K. Okada, et al. Effects of ionomer content and oxygen permeation of the catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell cold start-up[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 1038-1045.

[19] Fangming Jiang, Weifeng Fang, ChaoYang Wang. Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(2): 610-621.

[20] 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，（1）：151-155.

[21] 张新丰,张智明.质子交换膜燃料电池建模与Matlab仿真[M].北京：电子工业出版社，2013.

[22] Qian Guo, Yueqi Luo, Kui Jiao, et al. Modeling of assisted

cold start processes with anode catalytic hydrogen - oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell[J].International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(2): 1004-1015.

[23] Yueqi Luo, Bin Jia, Kui Jiao, et al. Catalytic hydrogen - oxygen reaction in anode and cathode for cold start of proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(32): 10293-10307.

[24] 郑俊生，邓棚，马建新.催化燃烧辅助供热的燃料电池低温启动过程[J].同济大学学报(自然科学版),2013,41(6):910-914.

[25] Qing Du, Bin Jia, Yueqi Luo, et al. Maximum power cold start mode of proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(16): 8390-8400.

[26] Fei Jia, Liejin Guo, Hongtan Liu, et al. A study on current overshoot during start-ups and optimal start-up strategy of proton exchange membrane fuel cells[J].International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(24): 7754-7761.

[27] Yueqi Luo, Kui Jiao, Bin Jia, et al. Elucidating the constant power, current and voltage cold start modes of proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 77: 489-500.

[28] 罗马吉，王芳芳，刘威，等.二次吹扫条件下的PEMFC冷启动实验[J].华中科技大学学报(自然科学版)，2011，(6)：116-120.

[29] Sung Il Kim, Nam Woo Lee, Young Sang Kim, et al. Effective purge method with addition of hydrogen on the cathode side for cold start in PEM fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(26): 11357-11369.

[30] Geonhui Gwak, Hyunchul Ju. A rapid start-up strategy for polymer electrolyte fuel cells at subzero temperatures based on control of the operating current density[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(35): 11989-11997.

[31] Rui Lin, Yuanming Weng, Xuwei Lin, et al. Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(32): 18369-18378.

[32] Nilson Henao, Sousso Kelouwani, Kodjo Agbossou, et al. Proton exchange membrane fuel cells cold startup global strategy for fuel cell plug-in hybrid electric vehicle[J]. Journal of Power Sources, 2012, 220: 31-41.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/166220.html