

催化燃烧辅助供热的燃料电池低温启动过程

郑俊生^{1,2}, 邓 棚^{1,2}, 马建新^{1,2}

(1. 同济大学 新能源汽车工程中心, 上海 201804; 2. 同济大学 汽车学院, 上海 201804)

摘要: 提出了一种解决燃料电池系统低温启动的策略, 将氢气和空气预混合气体在燃料电池外部进行催化燃烧, 然后将燃烧后的尾气通入燃料电池阴极流场和水流场以加热燃料电池系统。基于此低温启动策略, 搭建了低温启动试验平台, 研究了反应物混合气流量、氢气体积分数等参数对燃料电池低温启动过程的影响。试验结果表明: 增大反应物混合气流量或增加氢气体积分数均能缩短低温启动时间; 当流量为 $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 氢气体积分数为 5% 时, 电池内部温度在 540 s 内上升到冰点以上温度, 可以初步满足低温启动的要求。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 低温启动策略; 催化燃烧; 辅助供热

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Low-temperature Start-up Process of Fuel Cell by a Catalytic Combustion Auxiliary Heating

ZHENG Junsheng^{1,2}, DENG Peng^{1,2}, MA Jianxin^{1,2}

(1. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: A novel low-temperature start-up strategy was put forward to solve the low-temperature start-up problems for the proton exchange membrane fuel cell system. In this strategy, the hydrogen and air premixed gas was first catalytic combusted outside of the fuel cell, and then the combustion exhaust gas was put into the fuel cell cathode flow field and the water flow field. An experimental platform based on the start-up strategy was built, and the influence of the reactant flow rate, hydrogen concentration and other conditions on the fuel cell low-temperature start-up process was investigated. The results show that the increase in the reactant flow rate or the hydrogen concentration can shorten the start-up time. With a flow rate of $3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ and a hydrogen volume concentration of 5%, the cell internal temperature can rise from -10°C to freezing temperatures within 540 s.

Key words: proton exchange membrane fuel cell; low-temperature start-up strategy; catalytic combustion; auxiliary heating

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 可将燃料 (氢气) 和空气中的化学能直接、连续地转化成电能。它具有能量转换效率高、无污染等特点, 被认为是可替代的未来交通动力技术之一, 有助于我国实现节能减排、低碳经济的目标^[1-3]。高的能量转换效率来自于其直接将化学能转变为电能而不受热机的 Carnot 循环限制, 因而已经被世界各国政府及工业界认为可解决当前世界所面临的能源危机以及满足政府解决污染问题的策略^[2-4]。虽然燃料电池技术研究取得了较大进展, 但其高昂的材料费用、基础设施的缺乏、寿命和耐久性以及低温环境下的快速启动等问题严重制约了燃料电池汽车的商业化进程^[3-7]。

从文献和专利来看, 现有的低温启动策略主要分为绝热保温^[8-11]和外源加热供热^[12-16]。绝热保温措施不能长时间地保持燃料电池的温度, 不适合作为移动汽车低温启动系统解决方案。采用外部热源加热电堆的低温启动方式成为燃料电池汽车低温启动的首选。外部热源加热的启动方式主要可分为直接氢气燃烧、在膜电极表面加热和压缩空气供热三部分。然而, 这些供热方式也存在各自的不足之处^[5]。直接燃烧氢气虽然放热快、升温迅速, 但存在安全隐患, 降低了燃料的经济性。氢气和氧气直接在膜电极表面催化燃烧供热, 虽然能使燃料电池温度迅速升高, 但过高的温度容易烧坏膜电极。压缩空气供热需要额外的电池, 长时间停机电池会耗尽, 同时压缩机增加了燃料电池系统的质量和体积, 降低了系统体积比功率和质量比功率, 使燃料电池系统异

收稿日期: 2012-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(21006073); 上海市青年科技启明星计划(11QA1407200); 中央高校基本科研业务费专项资金

第一作者: 郑俊生(1979—), 男, 副研究员, 工学博士, 主要研究方向为燃料电池技术和电化学反应工程。E-mail: jszheng@tongji.edu.cn

通讯作者: 马建新(1954—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为氢能与燃料电池技术。E-mail: jxma@tongji.edu.cn

常的复杂,降低了系统的可靠性.同时干燥的热空气吹扫容易使燃料电池质子交换膜变干,经历多次低温启动将直接造成膜结构的损坏,对燃料电池性能产生不可逆的破坏.

与传统的辅助供热方式相比,外辅助供热的氢气低温催化燃烧具有显著优势.首先在外反应器中使反应物混合气进行催化燃烧反应,然后将反应后的尾气通入电堆,避免反应物直接在催化层上燃烧对膜电极的破坏.这种方案具有以下优点^[17-18]:①氢气催化燃烧能快速起燃,温度上升速率快,能满足燃料电池快速启动的要求;②避免氢气直接在催化表面反应而破坏膜电极,不会影响燃料电池的寿命;③反应后的尾气中除了含有极少量的氢气和未完全反应的空气,还包括氢气和氧气催化反应生成的水蒸气,有利于水-汽平衡.

通过对比目前各种低温启动方案的优缺点,结

合燃料电池汽车车载电源和基站备用电源的使用特性,本文提出了一种燃料电池低温启动策略,先将氢气和空气的预混合气通入外部催化反应器中,再将反应后的尾气通过阴极流场和水流场通入电堆以加热燃料电池.在此基础上,搭建了相应的试验平台,研究了不同操作条件对低温启动过程的影响.

1 燃料电池低温启动系统试验平台

燃料电池低温启动系统试验平台由冰点以下温度时的低温催化燃烧预热系统和冰点以上温度时的测试系统两部分组成.具体可分为五个功能模块:反应气体控制模块、混合气预冷模块、环境仓测试模块、分析和系统控制模块和环境仓管路保温模块.燃料电池低温启动系统试验平台如图1所示.

试验的流程如下:开启循环泵,在循环泵的作用

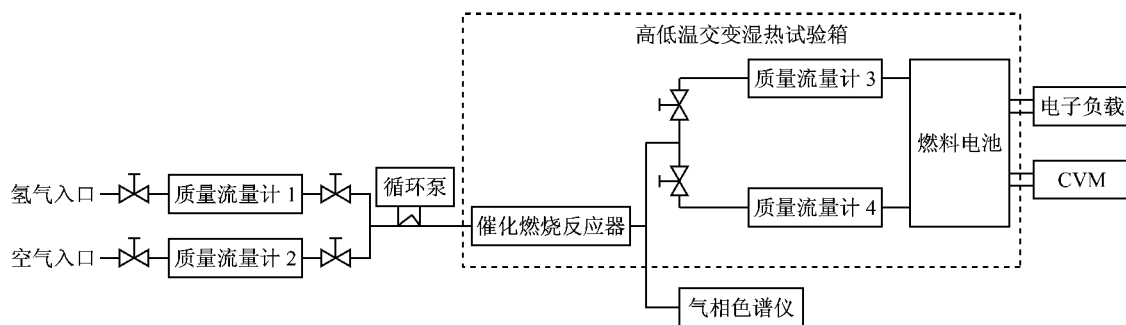


图1 燃料电池低温启动系统试验平台示意图

Fig.1 Fuel cell low-temperature start-up system platform

下,通过热交换对管路内的混合气降温.之后开启高低温交变湿热试验箱,使催化反应器中催化剂床层达到试验所要求的温度.待温度降到试验所要求的温度后,打开质量流量计1和2,使一定流量的氢气和空气在混合器内混合均匀后进入催化燃烧反应器中,在催化剂的作用下发生催化燃烧反应.反应后的尾气可同时或单独通入燃料电池阴极流场或水流场以加热燃料电池,布置在燃料电池阴极侧和水流场的六个热电偶实时监测燃料电池内部的温度变化.反应后的尾气通过采样旁通管路进入气相色谱仪,得到氢气体积分数,测定反应的转化率.研究预设环境温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,在具体试验中,由于循环泵的温度较低,会使反应器的初始温度略低于环境温度.

2 试验结果与分析

2.1 混合气流量的影响

图2为环境温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,氢气体积分数为

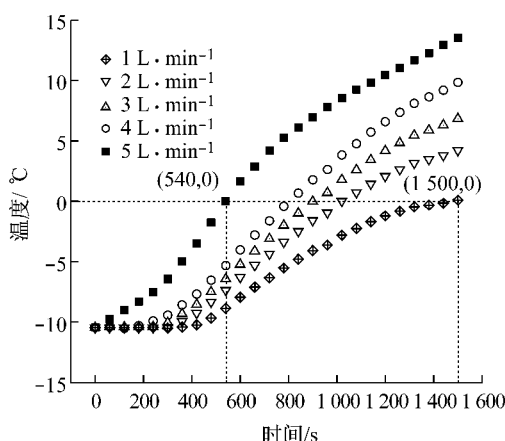


图2 混合气流量对电池温升的影响

Fig.2 Effects of space velocity on cell temperatures

3%时,在通入燃料电池阴极流场和水流场的热混合气流量不同的情况下,燃料电池内部平均温度随时间的变化图.可以发现,随着混合气流量的增加,电池内部的平均温度升高速率加快.当混合气流量从 $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,电池内部温度从

-10℃升高到0℃所需时间大约减少了64%。当流量达到 $5\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,电池在540 s时到达0℃以上。氢气催化燃烧反应是强放热反应。随着流量的提高,单位时间内与活性中心发生反应的总氢气的量增加,总放热量增加,从而使更多的热量经由反应后的混合气带入燃料电池阴极流场和水流场,缩短燃料电池的温升过程。

从图2还可以看出,电池温升速率呈先平缓后加快的趋势。当反应开始进行的时候,反应床温度为-10℃,催化剂温度较低,此时混合气刚开始起燃,反应带出的热量也相对较少,燃料电池温度升高速率较低;随着反应的进行,反应床温度逐渐升高,从而提高了反应温度。根据Arrhenius方程,温度升高会导致反应速率增大,氢在Pt活性中心反应速率增高,单位时间内发生反应的氢分子的数量增多,总放热量增加,使得反应后尾气温度迅速提高,燃料电池温度升高速率加快。

2.2 混合气温度的影响

试验取环境温度为-10℃,混合气流量为 $2\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,氢气体积分数分别为4%,3%和2%。在催化燃烧反应和反应床温度均达到稳定之后,相应的反应尾气温度分别为200,150和100℃。图3为这三种情况下相应的燃料电池温度变化情况。

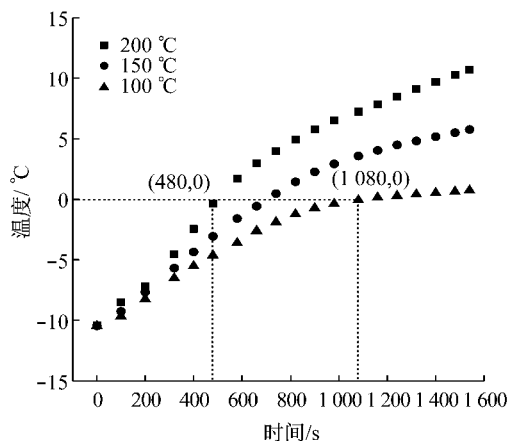


图3 混合气温度对电池温升的影响

Fig.3 Effects of mixture flow temperatures on cell temperatures

从图3可见,通入燃料电池阴极流场和水流场的催化燃烧反应尾气温度越高,电池从-10℃上升到0℃所耗时间越短。这对提高电池低温启动速度有利,尾气温度的升高加快了电池的低温启动过程。对比图2可以发现,当混合气温度稳定了之后再通入燃料电池内部,可提高燃料电池的温升速率。在流量为 $2\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,氢气体积分数为4%,尾气温度为

200℃时,燃料电池内部温度从-10℃上升到冰点温度以上所需时间是480 s。同时,燃料电池系统的低温启动时间明显减少。其主要原因在于混合气温度稳定后,可以更好地供热。但是,在稳定混合气温度的过程会造成一定的时间和能量损耗,在一定程度上会影响燃料电池系统的效率。

2.3 氢气体积分数的影响

取环境温度为-10℃,流量为 $3\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,氢气体积分数分别为1%,2%,3%和4%的条件,对氢气体积分数对燃料电池低温启动过程的影响进行了研究。图4给出了不同氢气体积分数下燃料电池内部温度随时间的变化情况。

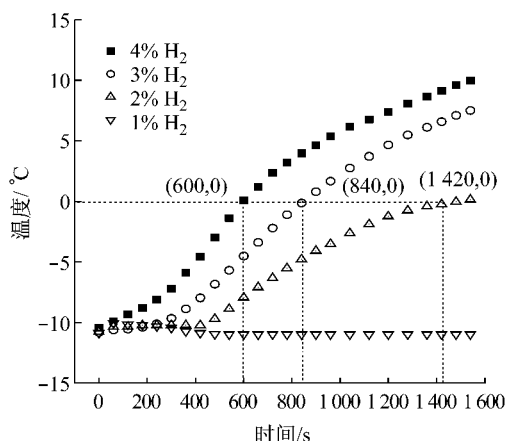


图4 氢气体积分数对电池温升的影响曲线

Fig.4 Effects of mixture hydrogen concentration on cell temperatures

从图4可以看出,在不同体积分数氢气的催化燃烧反应过程中,燃料电池内部温度变化存在较大区别。氢气体积分数为1%时,燃料电池内部温度呈现逐渐降低的趋势,在温度略有上升后又下降到-10℃以下。燃料电池温度上升是因为反应刚开始有少量氢气反应,少量催化燃烧尾气通过燃料电池内部引起温度略微上升,但由于反应生成的热量不足,生成的水不能及时随反应气排出而覆盖在催化剂表面,吸收大量的热,阻碍了反应进行,使得反应逐渐终止。当氢气体积分数为2%,3%和4%时,燃料电池温度呈现随时间变化逐渐升高。特别是体积分数为4%时,燃料电池内部温度上升明显,由-10℃上升到0℃总共耗时600 s。氢气催化燃烧反应的放热量与反应消耗的氢气总量成正比,在反应过程中高氢气的放热量能使催化剂床层温度迅速地上升,从而加快反应速率。通过提高氢气体积分数和反应床的床层温度,能增加氢气的催化燃烧过程放出的热量,加快燃料电池的温度上升速率。

2.4 加热方式的影响

试验取环境温度为一10℃,流量为 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,氢气体积分数为3%。图5给出了单独通入燃料电池水流场和阴极流场的情况下燃料电池内部温度变化的情况。可以看出,通过加热水流场能使燃料电池的温度更快地上升,因为燃料电池的结构设计为阴阳极均有水流场,混合气从阳极侧石墨板的水流场进入,流经阳极侧之后,从孔道进入阴极极板的水流场,从理论上讲,其接触面积为混合气只流经阴极流道的两倍,所以其温度上升相对后者更快。同时,与图2对比发现,在同等流量和氢气体积分数情况下,同时流经燃料电池水流场和阴极流场与单独流经两者时对比,前者电池温度的上升速率更加迅速,这有利于燃料电池快速达到冰点温度以上。

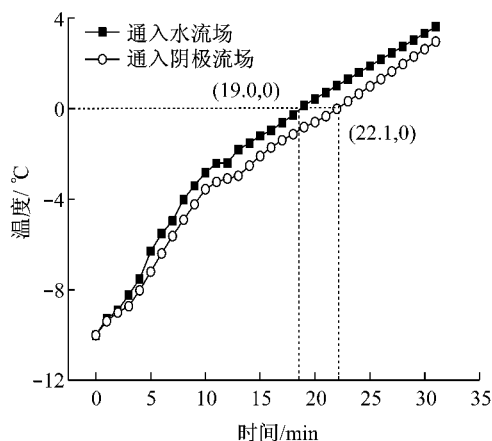


图5 加热方式对电池温升的影响

Fig.5 Effects of heating methods on cell temperatures

2.5 测量位置的影响

试验中取环境温度为-10℃,流量 $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,氢气体积分数为2%,研究测量位置对温度分布的影响。图6给出了置于单电池内部的六个T型热电偶监测的温度随时间的变化情况。六个测温点分别为:热电偶1(T1)位于近阴极气体流场入口,热电偶2(T2)位于阴极气体流场出口,热电偶3(T3)位于阴极气体流场中部,热电偶4(T4)位于阴极气体流场入口,热电偶5(T5)位于水流场出口(背面),热电偶6(T6)位于水流场入口。从图6可以看出,六个温度监测点温度上升趋势基本一致。同时,各点温度的高低与相应热电偶位置有关。温度由低到高顺序依次是近阴极气体流场入口、阴极气体流场出口、阴极气体流场中部、阴极气体流场入口、水流场出口(背面)以及水流场入口。电池内部各温度监测点温度上升趋势一致是因为各点分布在燃料电池内部各处,电池作为一个整体,热混合气均匀地流

过其内部,电池各部分温度变化趋势基本一致,仅温度值各不相同。温度值的高低与测温点和气体入口的距离有关。T1位于近阴极气体入口处,检测的是双极板的温度,T2~T6测量点均在燃料电池流道里,所以T1测到的温度最低。又由于双极板水流场流道宽度大于阴极流道宽度,在同样流量的情况下,水流场中气体的停留时间较长,相应的放热量较多,从而导致水流场中的温度也相对阴极流道中高,所以T2~T6测到的温度高于T1。

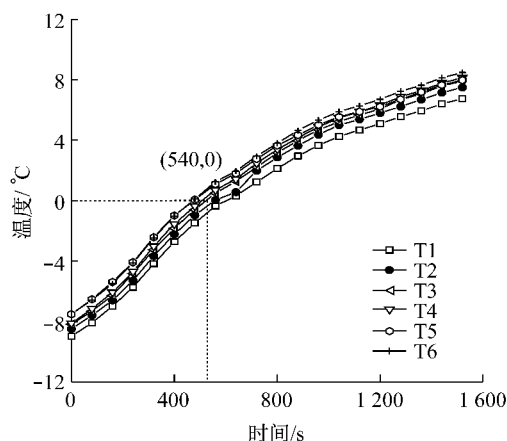


图6 测量位置对温度分布的影响

Fig.6 Effects the location of monitoring points on cell temperature

3 结论

(1) 增大通入燃料电池阴极流场和水流场的催化燃烧反应尾气的流量,能够显著缩短燃料电池从-10℃到0℃的温升时间。当氢气体积分数为3%,流量达到 $5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,电池在第540s时到达0℃以上。

(2) 增大反应混合气中氢气体积分数,能够缩短燃料电池的低温启动时间,在一定范围内,氢气体积分数越高,燃料电池达到冰点以上温度所需时间越短。当流量为 $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,氢气体积分数达到4%时,燃料电池温度能在600s内由环境温度上升到冰点以上温度。

(3) 在催化燃烧反应达到稳定后再将反应尾气通入燃料电池内部,可明显提高燃料电池的温升速率。

(4) 在同等流量和氢气体积分数情况下,反应尾气同时流经燃料电池水流场和阴极流场的情况比其单独流经两者的情况拥有更快的燃料电池温升速率,更加有利于燃料电池快速达到冰点以上温度。

参考文献:

- [1] YU Yi, LI Hui, WANG Haijiang, et al. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: causes, consequences, and mitigation[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 205(5): 10.
- [2] GE Shanhai, WANG Chaoyang. Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(1): 4825.
- [3] Thomas C E. Fuel cell and battery electric vehicles compared [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(8): 6005.
- [4] Mamat M S, Grigoriev S A, Dzhus K A, et al. The performance and degradation of Pt electrocatalysts on novel carbon carriers for PEMFC applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(6): 75807.
- [5] 孙树成, 俞红梅, 侯俊波, 等. PEMFC在0℃以下环境启动的研究[J]. *电源技术*, 2007, 31(8): 626.
SUN Shucheng, YU Hongmei, HOU Junbo, et al. Study on PEMFC start-up at subzero environments [J]. *Power Technology*, 2007, 31(8): 626.
- [6] 康咪. 质子交换膜燃料电池低温动态性能实验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2011.
KANG Mi. Experimental study on dynamic characteristics of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) under subzero temperatures[D]. Biejing: Beijing Jiaotong University, 2011.
- [7] 徐洪峰, 明平文, 侯中军, 等. 一种质子交换膜燃料电池低温启动系统及启动方法: 中国, CN101587961[P]. 2009-6-22.
XU Hongfeng, MING Pingwen, HOU Zhongjun, et al. System and method for starting proton exchange membrane fuel cells at low temperature; China, CN101587961[P]. 2009-6-22.
- [8] Wolfram Birk. Ballard power systems AG. Fuel cell system and method for starting a fuel cell system; US, 6756143[P]. 2004-6-29.
- [9] Nissan Motor Co. Ltd. Freeze protected fuel cell system; Europe, 1414090A1[P]. 2004-4-28.
- [10] Honda Motor Co. Ltd. Fuel cell system and method of operating the fuel cell system; US, 20090104482[P]. 2006-05-23.
- [11] 俞红梅, 王洪卫, 孙树成, 等. 一种燃料电池低温启动的方法及装置: 中国, CN101170187[P]. 2006-10-27.
YU Hongmei, WANG Hongwei, SUN Shuchen, et al. A method and device for low-temperature start of the fuel battery; China, CN101170187[P]. 2006-10-27.
- [12] 俞红梅, 孙树成, 侯俊波, 等. 一种提高燃料电池零度以下环境适应能力的方法: 中国, CN101110482[P]. 2006-10-04.
YU Hongmei, SUN Shucheng, HOU Junbo, et al. Method for improving fuel cell adaptive capacity to environment below zero; China, CN101110482[P]. 2006-10-04.
- [13] Nissan Motor Co. Ltd. Warm-up system of fuel cell; Japan, 2004111243A2[P]. 2004-4-08.
- [14] General Motors Corporation. A method of heating a cold MEA to accelerate cold start-up of a PEM fuel cell; Europe, 1113516B1[P]. 2000-07-11.
- [15] SUN Shucheng, YU Hongmei, HOU Junbo, et al. Catalytic hydrogen/oxygen reaction assisted the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) start-up at subzero temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(1): 137.
- [16] Hiroyuki Abe, Yutaka Asano, Mitsuru Kai, et al. Start control device for fuel cell system; US, 6815103[P]. 2009-11-9.
- [17] 官振华. 氢气催化燃烧技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2009.
GONG Zhenhua. Hydrogen catalytic combustion technology research[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2009.
- [18] 高鑫. 质子交换膜燃料电池冷启动研究建模及仿真[D]. 上海: 同济大学, 2009.
GAO Xin. Proton exchange membrane fuel cell cold start modeling and simulation research [D]. Shanghai: Tongji University, 2009.