

低温工况下燃料电池性能衰减及策略优化

林 瑞^{1,2}, 蒋正华^{1,2}, 任应时^{1,2}, 石 文³

(1. 同济大学 汽车学院, 上海 201804; 2. 同济大学 新能源汽车工程中心, 上海 201804; 3. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081)

摘要: 利用极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)、循环伏安(CV)及分区测试技术等表征手段, 从不同角度对质子交换膜燃料电池(PEMFC)在低温($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$)存储和启动工况下的性能衰减进行研究。结果表明: 停机过程无气体吹扫的情况下, 冻结/解冻循环导致 PEMFC 极化阻抗增加, 电流密度衰减, 催化剂电化学活性面积(ECSA)减少, 以及分区电流密度分布均匀性下降, 直接影响了 PEMFC 耐久性; 基于优化的二次吹扫策略, 可在更少吹扫气体用量下, 增强吹扫除水效果; 通过水浴加热辅助, 在 340 s 内成功实现单电池 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冷启动。

关键词: 质子交换膜燃料电池(PEMFC); 冷启动; 电流密度分布; 性能衰减; 策略优化

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Performance Degradation and Strategy Optimization of PEMFCs Under Sub-freezing Temperature

LIN Rui^{1,2}, JIANG Zhenghua^{1,2}, REN Yingshi^{1,2}, SHI Wen³

(1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China)

Abstract: Polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and segmented cell techniques were adopted to investigate the performance degradation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during storage and start-up processes under sub-freezing temperatures ($<0\text{ }^{\circ}\text{C}$). The experimental results indicate that freeze/thaw cycles without gas purge during shutdown process will increase the polarization resistance and deteriorate the current density output of PEMFC. In addition, the electrochemical surface area (ECSA) of catalyst layer decreased and the uniformity of current density distribution of PEMFC worsened, which deteriorates the overall durability of PEMFC. Based on the optimized twice-purge strategy, the

efficiency of residual water removing was enhanced with less gas consumption. With the aid of circulating coolant heating solution, the cold start of single cell from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ was successfully achieved within 340 s.

Key words: proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); cold start; current density distribution; performance degradation; strategy optimization

质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为一种新型动力装置, 以其零污染以及功率密度高、负载响应快、能量转化效率高等优点, 在电动汽车、固定电站和移动电源等诸多领域有着广泛的应用前景^[1-4]。然而, 在 PEMFC 商业化进程中, 除了成本高、耐久性差等挑战外, 冷启动困难也成为制约 PEMFC 商业化应用的主要障碍之一^[5-7]。

质子交换膜燃料电池汽车在冬季寒冷环境下使用时, 低温存储与低温启动工况不可避免^[8]。阴极催化层(CCL)是 PEMFC 电化学反应产物水生成的主要场所, 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下低温存储与低温启动过程中, 电池内部的液态水会发生冻结。水结冰产生 9% 的体积膨胀^[9], 电池产热融冰过程中冰-水的相变使体积恢复, 反复的冻结/解冻(F/T)循环产生的不均衡应力会造成电池材料的损伤, 最终导致电池性能的不可逆衰减^[10]。Park 等^[11]对 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 单电池的 F/T 循环进行研究, 发现随着循环次数增加电池阻抗逐渐增大, $1\ 000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下每经历一个 F/T 循环电压就下降 0.4 mV , 循环伏安(CV)测试结果也表明催化剂电化学活性面积(ECSA)随循环次数的增多呈下降趋势。Oszcipok 等^[12]通过 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下单电池冷启动前后电化学阻抗谱(EIS)测试发现, 每经历一次冷启动, 膜阻抗增加 1.9% , CV 测试结果也表明每个循环会导致催化剂 ECSA 衰减 2.4% 。在低温启动方面, Hishinuma 等^[13]的研究指

收稿日期: 2017-06-21

基金项目: “十三五”国家重点研发计划(2016YFB 0101300)

第一作者: 林 瑞(1973—), 女, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为燃料电池技术。E-mail: ruilin@tongji.edu.cn

出,由于单电池通过两极端板向外界低温环境的散热严重,在无外部辅助措施下,能实现自启动的最低温度为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,对于低于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷启动,需要外界能量辅助才能顺利实现;冯军等^[14]认为,在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度以下,电堆要成功启动,必须施加外部热源。目前在外部加热策略方面,主要有电加热器加热^[15]、电池内部催化反应^[16-17]辅助电池升温等手段,但存在加热不均匀、出现局部热点等不足,在实际系统应用中受到一定的限制。

本文研究了单电池低温存储与低温启动过程历经多个 F/T 循环($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$)和 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温无辅助启动后的性能衰减,通过极化曲线、EIS、CV 以及分区测试技术等多种表征手段对性能衰减进行量化分析。在此基础上,对 PEMFC 停机气体吹扫策略进行优化,对低温启动环节借助水浴循环加热辅助电池升温以实现快速冷启动。

1 实验方案

1.1 实验装置

实验用单电池由不锈钢端板、分区测试电路板(PCB)、石墨双极板、商业膜电极组件(MEA)以及硅胶密封垫组成。气体流场采用平行蛇形流场结构^[18],流道脊和槽宽均为 1 mm ,槽深为 0.8 mm ,流场有效面积和 MEA 活性面积均为 25 cm^2 ;利用 PCB 将流场有效面积划分成 49 个分区,各分区通过字母 A~G 和数字 1~7 进行标记^[7]。实验中 G1 为氢气入口, A7 为氢气出口,阴阳极反应气体采用对流进气方式。

实验采用自建测试平台,原理可参阅文献^[18]。冷启动温度控制采用 Partner 生产的 PTC14006-MV 型高低温环境箱,温度控制范围为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;负载控制采用日本菊水公司生产的 PLZ664WA 型电子负载仪,具备恒电压、恒电流和恒功率 3 种负载控制模式;流量控制采用 Alicat 生产的电子流量计,可对气体流量进行精确控制。电池放在环境箱内,反应气体在进入 PEMFC 前,先流经一段置于环境箱内长 3 m 、内径 4 mm 的螺旋铜管,保证反应气体进入 PEMFC 的温度与环境箱设定温度相同。

1.2 冻结/解冻循环实验

实验前先对 MEA 进行活化($60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、100%加湿,恒电压 0.4 V 下活化 4 h),使电池性能最佳,对应图 1 所示第 I 阶段。活化过程结束后,逐渐减小电池运

行负载,直至停机;将 PEMFC 放在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温环境下冷冻 4 h ;冷冻结束后,设置环境箱温度以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的温升速率使电池升温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,对电池进行解冻;电池在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下放置 15 min ,直至电池整体温度上升,将内部残余水可能结成的冰全部融化。通入反应气体,以上述相同的活化条件对电池进行活化,接着进入下一个 F/T 循环,每一组(5 个)F/T 循环后进行一次电池性能表征,如图 1 第 II 阶段所示。

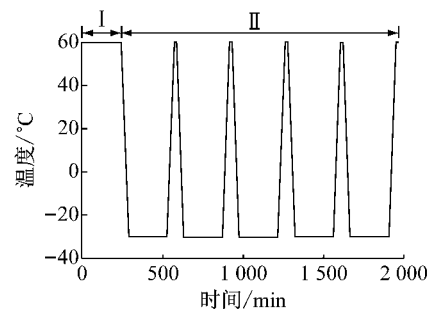


图 1 冻结/解冻循环过程 PEMFC 温度变化曲线

Fig. 1 Temperature change of PEMFC during freeze/thaw cycles

PEMFC 停机过程分别采用有气体吹扫保护和无气体吹扫保护 2 种停机策略,对 2 种策略下 PEMFC 经历 F/T 循环后的性能衰减进行研究。有气体吹扫保护的停机过程为:停机后环境箱温度设置为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,用干燥氮气和空气分别以体积流量为 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的气流吹扫阳极和阴极,吹扫时长设定为 1 h 。无气体吹扫保护策略下,停机后未对电池实施气体吹扫,直接进入冷冻环节。

采用上述 2 种停机策略的 F/T 循环实验各进行 20 次,实验过程中每经过 5 个 F/T 循环进行一次性能测试,包括极化曲线、EIS、CV 以及 0.4 V 恒电压负载下分区电流密度分布情况,综合考察 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 F/T 循环对电池低温耐久性的影响。

1.3 冷启动实验

实验采用上述相同的平行蛇形流场结构单电池和相同的活化过程,电池活化完成后阴阳极分别采用 $1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 干燥空气和 $0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 干燥氮气进行吹扫,吹扫时长 1 h 。将电池置于低温环境箱内,在设定的启动温度下进行冷启动实验,低温冷冻时长为 4 h ;冷冻结束后,冷冻箱温度维持在设定温度,打开气阀向电池通入反应气体,氢气和空气的体积流量分别为 $0.3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。冷启动实验主要研究 PEMFC 在 -3 、 -5 、 -7 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒电压启动模式(启动负载为 0.3 V)下的启动能力。

冷启动过程中通过分区技术测试电池启动各阶段的电流密度和温度演变情况. 对于失败的冷启动, 通过环境箱升温解除电池内部冰的冻结, 活化后测试电压和功率密度衰减情况.

2 结果分析与讨论

2.1 冻结/解冻循环后电池性能的衰减

实验过程中, 每 5 个 F/T 循环为一组, 每组循环结束后对电池进行极化曲线、EIS、CV 及分区性能测试. 比较停机过程有气体吹扫保护 2 种策略下, PEMFC 经历反复 F/T 循环后的性能衰减.

图 2 是分别采用 2 种停机策略的 PEMFC 历经 4 组 F/T 循环后极化曲线性能变化情况. 从图 2a 可以看到, 无吹扫气体保护的停机过程, 每经过 5 个循环极化曲线性能均出现了衰减, 0.3 V 恒电压负载下电流密度分别为 1 200、1 120、1 090、1 070、1 050 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 每个 F/T 循环平均导致 7.5 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度衰减. 相比之下, 有气体吹扫保护的 F/T 循环(见图 2b)极化曲线性能衰减较小, 每历经 5 个循环, PEMFC 在 0.3 V 恒电压负载下电流密度分别为 1 200、1 190、1 185、1 170、1 160 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 每个 F/T 循环平均导致 2 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流

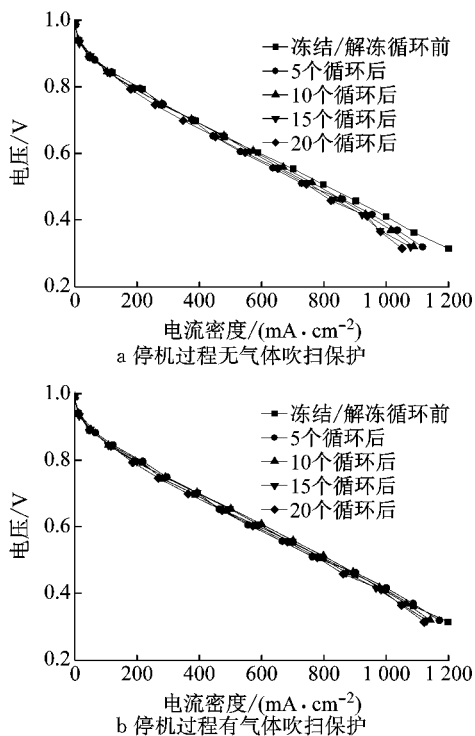


图 2 2 种停机策略下 PEMFC 历经 20 个冻结/解冻循环极化曲线
Fig.2 Polarization curves of PEMFC during 20 freeze/thaw cycles under two shutdown strategies

密度衰减.

每 5 个 F/T 循环后, 对电池进行 EIS 测试, 2 种停机策略对应的 EIS 变化情况如图 3 所示. 从图 3 可以看到, F/T 循环均导致电池欧姆阻抗增加, 而且随着循环次数增加, 电池内部残留水结冰覆盖了催化层, 导致 PEMFC 极化阻抗增大. 如图 3a 所示, 无气体吹扫保护情况下从第 5 个 F/T 循环开始每历经 5 个循环电池极化阻抗依次为 0.042、0.043、0.045、0.046 Ω , F/T 循环造成的 PEMFC 极化阻抗增加速率为每循环 0.2 $\text{m}\Omega$, 而历经了同样的 F/T 循环过程, 有气体吹扫保护的 PEMFC 极化阻抗基本保持不变(见图 3b).

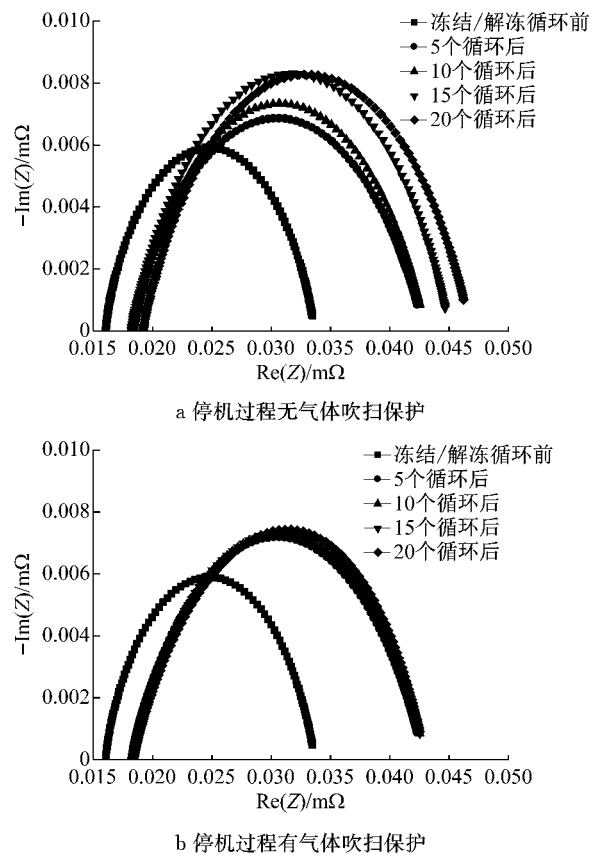


图 3 2 种停机策略下 PEMFC 历经 20 个冻结/解冻循环 EIS 变化
Fig.3 EIS curves of PEMFC during 20 freeze/thaw cycles under two shutdown strategies

图 4 是 PEMFC 历经 20 个 F/T 循环的 CV 变化情况. 无气体吹扫保护的停机过程, 每经过 5 个 F/T 循环后氢吸附电荷量依次为 0.855 4、0.849 0、0.843 0、0.837 0、0.830 5 C. 根据式(1)将氢吸附附量转化为相应的 ECSA, 分别为: 407.3、404.2、401.4、398.5、395.4 $\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$, 停机过程无气体吹扫保护下 F/T 循环 ECSA 衰减速率为每循环 0.595 $\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$; 有气体吹扫保护下 PEMFC 每经过 5

个 F/T 循环,氢吸附电荷量分别为 0.855 4、0.853 9、0.853 2、0.849 8、0.848 6 C,换算为 ECSA 分别为 407.3、406.6、406.2、404.7 和 404.1 $\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$,停机过程有气体吹扫保护下 ECSA 每循环平均衰减仅为 0.16 $\text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$.无气体吹扫保护下 F/T 循环 ECSA 衰减较为明显,可能是由于内部残留水在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 循环过程中水-冰相变破坏了催

化层网络结构,导致催化层比表面积减小^[10].

$$A_{\text{ECSA}} = \frac{Q}{CM} \quad (1)$$

式中:Q 为氢吸附总电荷量;C 为理论光滑 Pt 上单层氢原子吸附电荷量,取 $210\text{ }\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$;M 为铂碳电极上的 Pt 载量,取 10 mg.

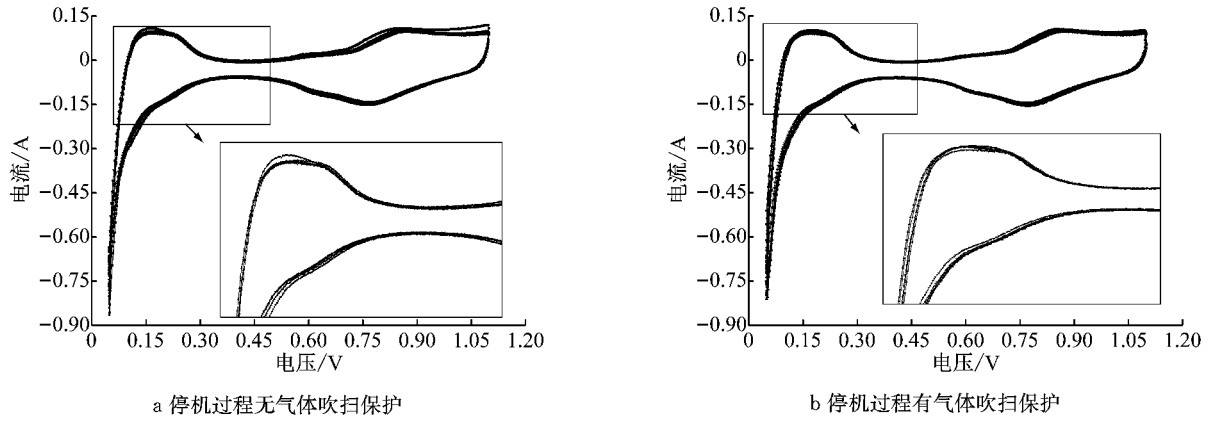


图 4 2 种停机策略下 PEMFC 历经 20 个冻结/解冻循环 CV 变化

Fig.4 CV curves of PEMFC during 20 freeze/thaw cycles under two shutdown strategies

图 5 是 2 种停机策略下,每 5 个 F/T 循环后 PEMFC 在 0.4 V 恒电压负载下分区电流密度分布情况.从图 5 和表 1 可以看到,无气体吹扫保护的停机过程,历经反复 F/T 循环后,PEMFC 分区电流密度及分布均匀度(电流密度介于各分区电流密度均值 $\pm 10\%$ 的占比)均出现了衰减,0.4 V 恒电压下平均每个 F/T 循环后电流密度衰减为 $5.66\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,每个循环电流密度分布均匀度平均衰减

1.93%;有气体吹扫保护的 F/T 循环,电池分区电流密度及分布均匀度衰减较小,分区性能基本保持不变.在无气体吹扫保护下,电池历经 F/T 循环性能衰减明显,可能是因为电池停机后 F/T 循环过程中 PEMFC 内部残留水分布不均匀,导致电池各分区电流密度衰减程度不一致,从而导致 PEMFC 分区电流密度分布均匀度下降.

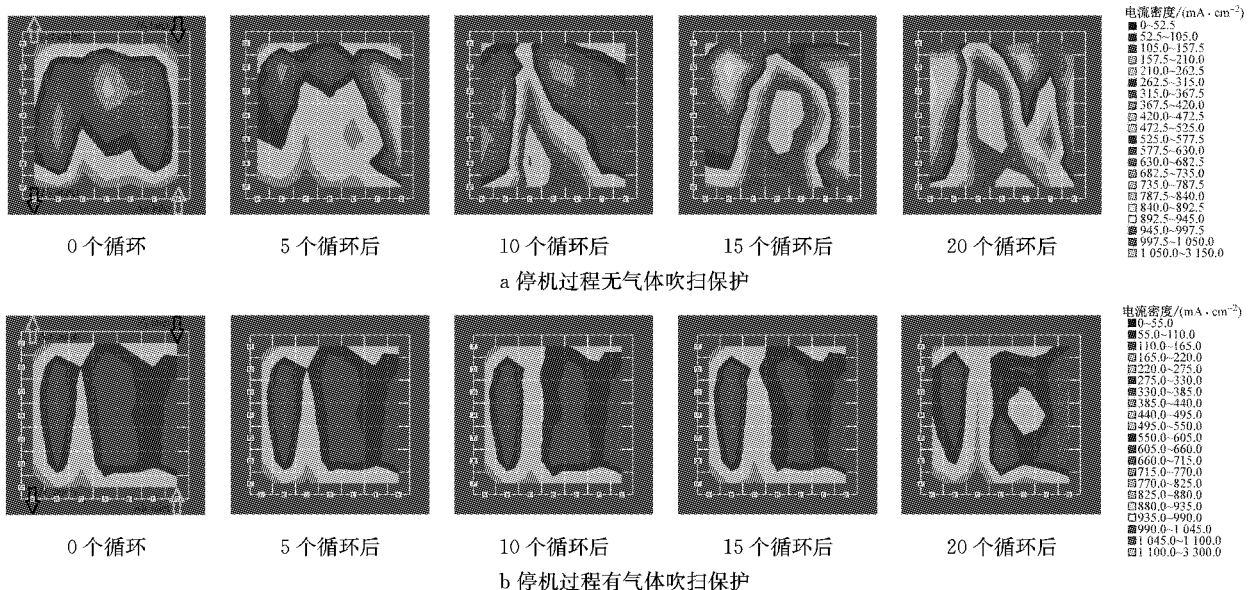


图 5 2 种停机策略下 PEMFC 历经 20 个冻结/解冻循环分区电流密度分布

Fig.5 Current density distribution of PEMFC during 20 freeze/thaw cycles under two shutdown strategies

表 1 2 种停机策略下 PEMFC 历经 20 个冻结/解冻循环电流响应及电流密度分布均匀度变化

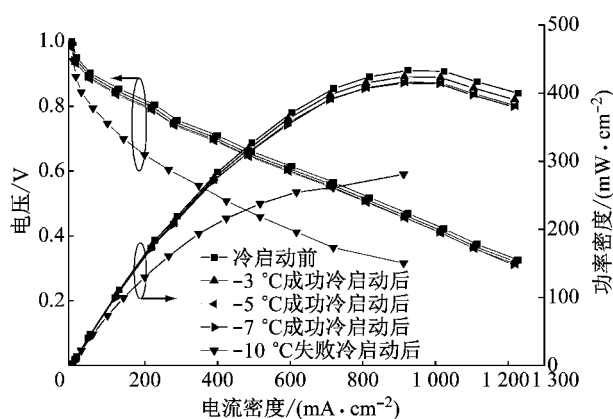
Tab.1 Current response and current density distribution variation of PEMFC during 20 freeze/thaw cycles under two shutdown strategies

停机策略	0 个循环		5 个循环后		10 个循环后		15 个循环后		20 个循环后	
	电流/A	均匀度/%	电流/A	均匀度/%	电流/A	均匀度/%	电流/A	均匀度/%	电流/A	均匀度/%
停机过程无气体吹扫保护	25.18	93.2	23.76	81.4	23.07	72.8	22.48	64.6	22.35	54.7
停机过程有气体吹扫保护	25.03	92.9	24.98	91.8	24.47	91.2	24.20	90.8	24.62	91.3

通过以上极化曲线、EIS、CV 及分区测试结果可以发现,停机过程有无气体吹扫保护对 PEMFC 低温下存储耐久性有直接影响. 停机过程采用吹扫除水策略,可有效减少 F/T 循环造成的电池性能衰减,进而提高 PEMFC 低温存储耐久性.

2.2 低温启动工况下 PEMFC 性能的衰减

冷启动实验采用恒电压模式,启动电压为 0.3 V. 在 -3 、 -5 、 -7 °C 下,实现了成功冷启动,而在 -10 °C 低温下,冷启动失败. 图 6 为冷启动前和 -3 、 -5 、 -7 °C 成功冷启动后及 -10 °C 失败冷启动后的极化曲线变化情况. 成功冷启动 0.3 V 恒电压负载下电流密度可达 $1\ 200\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,而失败冷启动 0.3 V 恒电压下电流密度仅为 $900\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,失败冷启动后最大功率密度从 $432\ \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下降至 $280\ \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. -10 °C 冷启动过程中,可能由于阴极产物水在极短时间内迅速结冰,破坏 MEA 结构,导致性能急剧衰减.

图 6 0.3 V 启动电压下 PEMFC -3 、 -5 、 -7 、 -10 °C 冷启动前后极化曲线Fig.6 Polarization curves of PEMFC before and after -3 、 -5 、 -7 and -10 °C cold start at 0.3 V

对经历成功冷启动和失败冷启动的 PEMFC 分别进行 EIS 测试,图 7 为成功冷启动和失败冷启动前后 EIS 变化情况. 由图 7 可以发现,成功冷启动后 PEMFC 的阻抗特性没有明显变化,而失败冷启动后电池欧姆阻抗和活化阻抗都有所增加. 欧姆阻抗由

$0.016\ \Omega$ 增加到 $0.023\ \Omega$. 这可能是由于结冰-融冰过程冻胀应力导致燃料电池 MEA 各组件界面接触情况变差,降低了膜的导电性^[19]. 活化阻抗由 $0.034\ \Omega$ 增加到 $0.050\ \Omega$,失败冷启动降低了催化层中催化剂的活性,可能是由于失败冷启动后催化层孔隙坍塌导致催化层致密化甚至出现催化剂脱落,导致电池活化阻抗增加^[20].

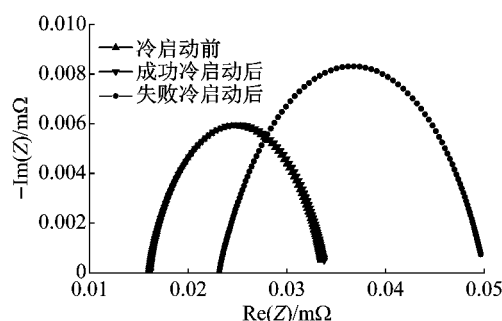


图 7 成功冷启动和失败冷启动前后 EIS 变化

Fig.7 Evolution of EIS before and after cold start

3 低温存储与启动策略优化

从上述低温存储工况下 PEMFC 性能变化可以发现,停机过程无气体吹扫保护的 F/T 循环会造成电池性能的急剧衰减,有气体吹扫保护可有效减缓电池的性能衰减;对于 PEMFC 低温启动过程,启动温度越低,实现成功冷启动越困难,而且失败的冷启动会导致电池极化特性及功率密度大幅衰减. 因此,低温停机过程合理的吹扫策略和低温启动过程有效的辅助启动策略可增强低温工况下的耐久性,实现极低温度下快速冷启动.

本节主要对 PEMFC 停机过程气体吹扫策略进行优化,同时针对低温启动困难这一问题,在 PEMFC 启动过程中通过水浴加热来辅助电池升温.

3.1 PEMFC 停机吹扫特性

电池停机后,阴阳极分别采用 $1.0\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 干燥空气、 $0.2\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 干燥氮气和 $1.5\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 干燥空气、 $0.3\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 干燥氮气 2 种体积流量组合进行吹扫,吹扫时长为 1 h. 吹扫过程利用 HIOKI

BT3563-01型高频阻抗仪对吹扫过程电池内部阻抗进行实时测量(阻抗测量频率为1 kHz),通过内部阻抗变化来间接反映电池内部含水量变化^[21].

图8所示为2种吹扫体积流量组合下电池高频阻抗随时间的变化.由图8可发现,吹扫前期(0~25 min)在干燥气流吹扫作用下,电池阻抗基本呈线性增加,而在25~35 min时间段内2组吹扫体积流量下电池内部阻抗均呈现一个保持稳定的阶段,并且吹扫流量越大,该阻抗稳定阶段出现越早.这主要是因为残余水分在电池内部的分布依次为阴极催化层(CCL)、气体扩散层(GDL)以及气体流道,前期吹扫首先带走的是气体流道和MEA内的部分水,而在25~35 min时间段,MEA内不容易被气流带走的残余水缓慢地重新分配使PEMFC阻抗降低^[22],同时重新分配的水不断被吹扫气流带走使电池阻抗增加,两者作用相互抵消,导致吹扫过程25~35 min时间段内阻抗保持稳定.随着吹扫的持续进行,由于浓差作用MEA内部水分逐渐向流道侧扩散,进而排出电池,因此在吹扫最后阶段电池内部几乎所有的残余液态水排出电池,电池阻抗又保持不变,吹扫过程结束.

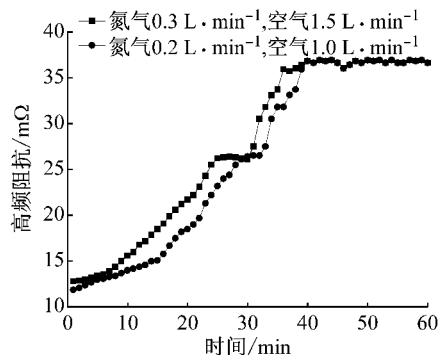


图8 2种吹扫流量组合下PEMFC高频阻抗随时间的变化
Fig.8 High frequency resistance variation of PEMFC with time under two combinations of gas purge flow rate

从图8可以看出,虽然不同流量组合的干燥气体吹扫最终均能带走电池内部残余水,但是明显可以看到吹扫流量越大,吹扫所需时间越短,除水效率越高.

3.2 停机吹扫策略优化

根据图8吹扫除水过程电池阻抗变化特性,吹扫中间阶段会出现一个内部残余水重新分配的过程,考虑到该阶段除水效果并不明显,同时为减小吹扫除水能量损耗,因此提出二次吹扫除水策略.吹扫时长同样为1 h,吹扫体积流量设置为阳极0.3 L·

min⁻¹干燥氮气、阴极1.5 L·min⁻¹干燥空气,将吹扫分成0~25 min和40~60 min两段,中间25~40 min断开吹扫气流,使PEMFC在无气流扰动下MEA内部水重新分配,40 min后打开吹扫气体流量控制阀,实施二次吹扫,从而保证在更少吹扫气体用量下,得到更好的吹扫除水效果.

图9为采用二次吹扫策略与采用单次吹扫策略的PEMFC在-5℃、0.3 V恒电压负载下的冷启动性能.从图9可以看到,采用二次吹扫的PEMFC冷启动过程中电流密度响应更快,由于吹扫更彻底,电池内部相对储水储冰容量增加,电池温升速率增大,电池内部性能稳步提升.

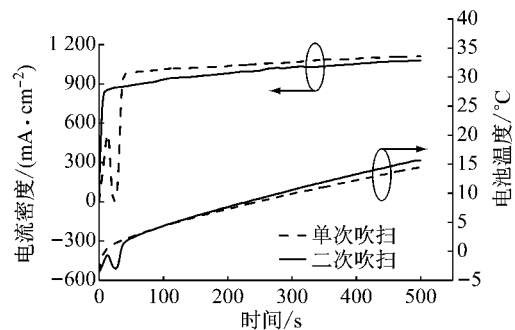


图9 二次吹扫与单次吹扫策略下PEMFC冷启动性能
Fig.9 Cold start performance of PEMFC under twice purge and once purge strategies

3.3 PEMFC冷启动策略优化

在较低启动温度下,PEMFC自身产热不足以维持电池升温,通过贴加热片^[18]、通热空气^[23-24]等措施为电池提供外部热源来辅助升温,从而提高PEMFC低温启动能力.本文采用表面配置有水流道的双极板,冷启动过程通过循环液带入的热量加热电池来辅助低温启动.

实验用循环液采用某型车用防冻液(冰点温度-35℃,沸点温度130℃),防冻液在进入电池之前预先进行加热,利用防冻液自身携带的热量为电池提供辅助热源,同时PEMFC启动过程采用0.2 V恒电压负载,以增加电池自身产热.

图10为-30℃冷却液辅助加热下PEMFC冷启动过程电流密度和温度变化.从图10可以看出,启动过程首先电流迅速上升,随后因为生成的水在低温下结冰致使电流密度下降至30 mA·cm⁻².整个过程中,外部送入的80℃循环液持续对PEMFC加热,因此即使电流密度有所下降,温度也保持上升.当电池温度上升至0℃以上,由于冰的融化,对应电流密度逐渐上升,最终实现成功冷启动.从-30℃低温下成功冷启动,启动时间仅为340 s,远小于

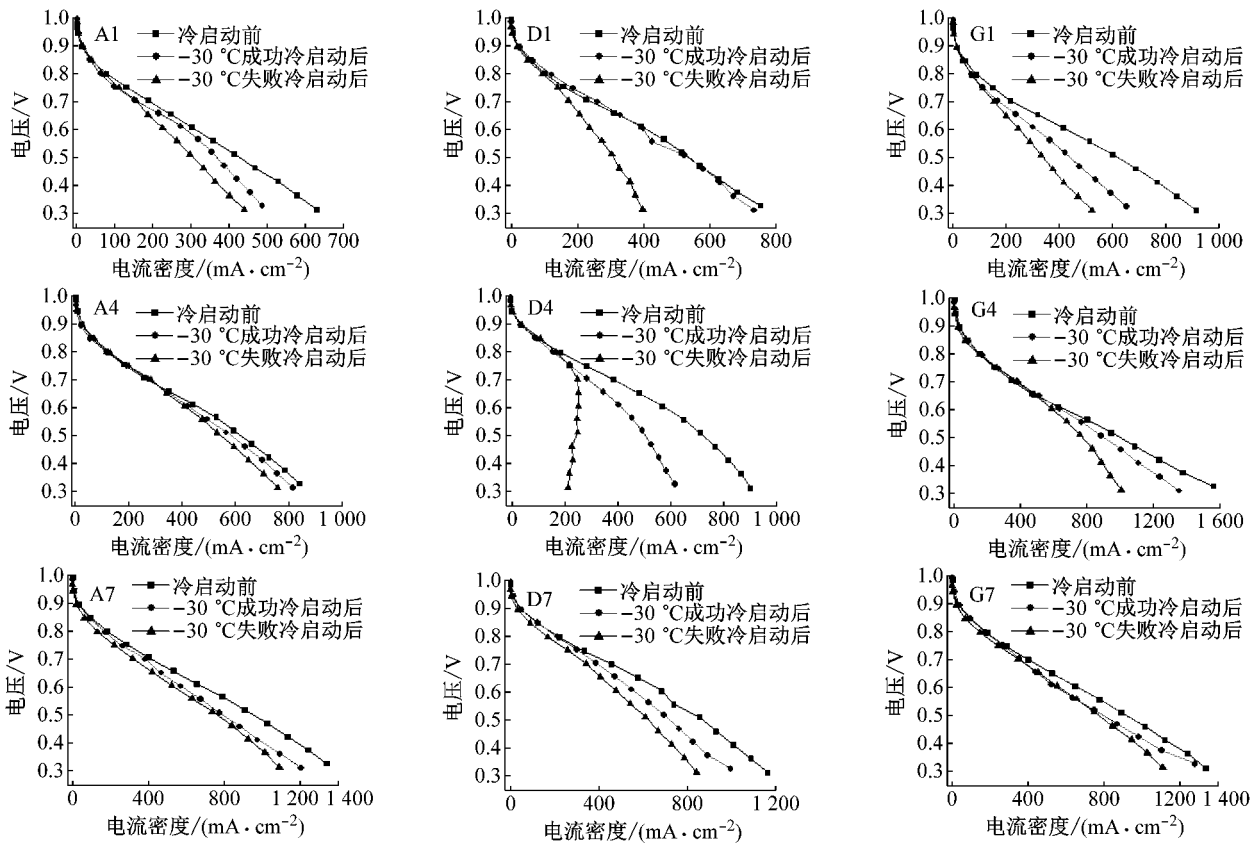


图 12 -30 °C冷启动前后各分区极化曲线变化

Fig.12 Polarization curves of segmented fuel cell before and after cold start from -30 °C

(4) -30 °C冷启动结果表明,在极低启动温度下,无论冷启动成功与否,PEMFC性能均有衰减,其中以启动初始阶段电流密度较高的入口区域和中间区域性能衰减最为严重。

参考文献:

[1] 张新丰,董佐民,章桐,等. 质子交换膜燃料电池堆内温湿度测量方法进展[J]. 同济大学学报(自然科学版),2015, 43(4):576.
 ZHANG Xinfeng, DONG Zuoming, ZHANG Tong, et al. Advance on intra-proton electrolyte membrane fuel cell stack temperature and humidity measurement[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2015, 43(4):576.

[2] WANG Y, CHEN K S, MISHLER J, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research[J]. Applied Energy, 2011,88(4):981.

[3] 陈晨,田超贺,卢琛钰. 质子交换膜燃料电池低温标准的研制[J]. 电器工业,2013(2):56.
 CHEN Chen, TIAN Chaohe, LU Chenyu. Development of low-temperature standards for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. China Electrical Equipment Industry, 2013(2):56.

[4] O'HAYRE R. 燃料电池基础[M]. 北京:电子工业出版社,2007.
 O'HAYRE R. Fuel cell fundamentals[M]. Beijing: Publishing

House of Electronics Industry, 2007.

[5] 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.
 MA Jianxin, GAO Xin, ZHANG Cunman. The cold start mechanism and start-up strategies of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009,33(7):533.

[6] 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.
 ZHENG Junsheng, DENG Peng, MA Jianxin. Low-temperature start-up process of fuel cell by a catalytic combustion auxiliary heating[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2013,41(6):910.

[7] LIN R, WENG Y, LIN X, 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.

[8] 胡章蓉,詹志刚,王慧,等. PEM燃料电池堆低温储存与启动方法[J]. 电池工业,2013, 18(6):324.
 HU Zhangrong, ZHAN Zhigang, WANG Hui, et al. Review of storage and start-up of PEM fuel cell stack at sub-zero temperature[J]. Chinese Battery Industry, 2013, 18(6):324.

[9] 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.

[10] CHO E A, KO J J, HA H Y, et al. Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0 °C [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(12):

- A1667.
- [11] PARK G G, LIM S J, PARK J S, *et al.* Analysis on the freeze/thaw cycled polymer electrolyte fuel cells[J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(2): S62.
- [12] OSZCIPOK M, RIEMANN D, KRONENWETT U, *et al.* Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 145(2): 407.
- [13] HISHINUMA Y, CHIKAHISA T, KAGAMI F, *et al.* The design and performance of a PEFC at a temperature below freezing[J]. *JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering*, 2004, 47(2): 235.
- [14] 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.
FENG Jun, ZHAN Zhigang, HE Xiaobo, *et al.* The study of water and heat balance on low-temperature PEMFC startup[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering)*, 2017, 41(1):113.
- [15] DESROSIERS K C, LAVEN A, SKINKLE D W. Systems and methods for starting and operating fuel cell systems in subfreezing temperatures; US8034500B2[P]. 2011-10-06.
- [16] LUO Y, JIA B, JIAO K, *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.
- [17] KIM S I, LEE N W, KIM Y S, *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.
- [18] LIN R, REN Y S, LIN X W, *et al.* Investigation of the internal behavior in segmented PEMFCs of different flow fields during cold start process[J]. *Energy*, 2017, 123: 367.
- [19] YAN Q, 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(2): 1242.
- [20] YANG X G, TABUCHI Y, KAGAMI F, *et al.* Durability of membrane electrode assemblies under polymer electrolyte fuel cell cold-start cycling [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(7):752.
- [21] 宋微, 侯俊波, 俞红梅, 等. 存水量对 PEMFC 零度以下储存性能衰减的影响[J]. *电源技术*, 2008, 32(6):361.
SONG Wei, HOU Junbo, YU Hongmei, *et al.* Effect of subzero storage on PEM fuel cell with different residual waters [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2008, 32(6):361.
- [22] 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.
LUO Maji, WANG Fangfang, LIU Wei, *et al.* PEMFC cold-start performance after twice purge[J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2011(6):116.
- [23] WHEAT W S, MELTSEER M A, MASTEN D A. Fuel cell energy management system for cold environments; US6727013B2[P]. 2004-03-02.
- [24] ABE H, ASANO Y, KAI M. Start control device for fuel cell system; US6815103[P]. 2004-11-09.
- [25] LIN R, LIN X, WENG Y, *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.
-
- (上接第 625 页)
- [8] 中华人民共和国交通运输部. JTG/T B05—2015 公路项目安全性评价规范 [S]. 北京:人民交通出版社, 2015.
Ministry of Transport of the People's Republic of China. JTG/T B05—2015 Guidelines for safety audit of highway[S]. Beijing: China Communications Press, 2015.
- [9] NICHOLSON A. Super-elevation, side friction, and roadway consistency [J]. *Journal of Transportation Engineering*, 1998, 124(5): 411.
- [10] KRAMES R A, RAO K S, OH H. Highway geometric design consistency evaluation software [J]. *Transportation Research Record; Journal of the Transportation Research Board*, 1995, 1500: 19.
- [11] GIBREEL G M, EASA S M, EL-DIMEERY I A. Prediction of operating speed on three-dimensional highway alignments [J]. *Journal of Transportation Engineering*, 2001, 127(1):21.
- [12] WANG X, WANG T, TARKO A, *et al.* The influence of combined alignments on lateral acceleration on mountainous freeways; a driving simulator study [J]. *Accident Analysis & Prevention*, 2015, 76: 110.
- [13] 王雪松, 刘姣, 吴杏薇. 山区高速公路相邻组合路段设计安全评估 [J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2016, 44(11): 1681.
WANG Xuesong, LIU Jiao, WU Xingwei. Safety evaluation of adjacent combined alignments of mountain freeway [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2016, 44(11): 1681.
- [14] MISAGHI P, HASSAN Y. Modeling operating speed and speed differential on two-lane rural roads [J]. *Journal of Transportation Engineering*, 2005, 131(6): 408.