



质子交换膜燃料电池冷启动研究及策略优化现状

季玮琛, 林瑞*

同济大学汽车学院, 上海 201804

* 联系人, E-mail: ruijin@tongji.edu.cn

2021-12-30 收稿, 2022-02-24 修回, 2022-02-28 接受, 2022-03-02 网络版发表

国家自然科学基金(21978223)资助

摘要 质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)汽车以其能量转换效率高、续航里程长、零排放等突出优势,在“双碳”目标的背景下引起了广泛的关注。然而,在低温环境下的冷启动问题成为限制其商业化和推广应用的一大障碍。因此,研究人员进行了大量的实验与仿真来研究燃料电池冷启动的衰减机理、水传输相变和传热机理以及启动策略优化。通过对冷启动电池的输出性能和微观结构进行测量与表征,发现由于冰的产生覆盖反应活性位点、堵塞气体通道、增大电接触阻抗导致性能下降,由于水冰相变的体积变化破坏了内部结构导致耐久性下降。通过对启动过程中水和冰的分布、传输与相变过程进行研究,发现反应产物水首先以膜态水使质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)和催化层(catalyst layer, CL)的含水量达到饱和,接着以过冷水的形式在低温下保持液态,最后排出电池或突然结冰。通过研究冷启动的传热过程发现,电堆中间部分的电池单元和单电池的中间区域升温最快,为产热的主要区域,阴极氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)产生的不可逆反应热为主要的产热来源。基于燃料电池冷启动机理,研究人员开发了多种自启动和辅助启动策略,并进行了大量的仿真和实验验证策略的优越性。本文旨在对燃料电池冷启动的研究和策略优化进行总结,并对未来的冷启动发展方向进行展望。

关键词 质子交换膜燃料电池, 冷启动, 性能衰减, 水传输与相变, 传热, 策略优化

近年来,由于能源需求的增加^[1]、化石燃料价格的波动^[2]以及以化石燃料为动力的汽车和工业产生的温室气体排放^[3],发展可再生的新型替代能源已迫在眉睫^[4]。氢作为一种无味、无毒、零排放的燃料,凭借其高能量含量成为良好的能量载体,引起了世界各国的广泛关注^[5]。发展“氢经济”^[6]、构建“氢能社会”^[7],是涉及运输、建筑、工业、制造、电力以及全社会普遍能源利用的一次巨大的产业革命^[8]。燃料电池汽车因具有能量转换效率高、燃料加注时间短、续航里程长、零排放等突出优势,成为构建“氢能社会”中的重要一环,被认为是传统化石燃料汽车的一个有前途的替代之选^[9]。目前,燃料电池汽车已经从示范阶段进入商业化

阶段。

然而,在燃料电池汽车进一步的商业化和推广应用进程中仍然存在许多关键因素的制约^[10]。其中,严寒地区和气候环境导致的燃料电池冷启动问题是制约燃料电池实现商业化的主要障碍之一^[11,12]。针对燃料电池汽车的冷启动问题,《中国制造2025》提出了燃料电池电堆冷启动温度低于 -30°C ,燃料电池整车耐久性达到15万公里的规划^[13]。美国能源部提出了对于80 kW的燃料电池系统的冷启动终极目标:在 -20°C 冷启动时,需在30 s内达到系统额定功率的50%,启动和停机过程的能耗不超过5 MJ;同时需实现 -30°C 的无辅助冷启动和 -40°C 的辅助冷启动。基于这些目标,燃

引用格式: 季玮琛, 林瑞. 质子交换膜燃料电池冷启动研究及策略优化现状. 科学通报, 2022, 67: 2241–2257

Ji W C, Lin R. Strategy optimization of proton exchange membrane fuel cell cold start (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2241–2257, doi: [10.1360/TB-2021-1371](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1371)

料电池冷启动技术在近些年迅速发展. 目前, 典型的燃料电池汽车的车型及其冷启动参数如表1所示, 走在世界前沿的日本丰田、本田以及韩国现代的典型燃料电池车型均已达到30 s内实现 -30°C 快速冷启动的要求, 未提及 -40°C 的冷启动. 而欧美和国内的燃料电池汽车冷启动性能则差了很多, 部分车型甚至未公开冷启动性能参数.

尽管上述典型燃料电池汽车一定程度上能达到冷启动的要求, 在大部分环境下可以实现快速冷启动, 但距离需要达到的目标仍有很大差距, 并且由冷启动引起的燃料电池耐久性和性能下降的问题很难解决^[14]. 因此, 研究人员对冷启动过程中燃料电池的输出性能变化和耐久性衰减机理进行了大量的研究^[15]. 结果表明, 低温环境下电池内部冰的形成是导致冷启动性能和电池耐久性下降的主要原因. 研究者通过大量的实验表征和建模仿真, 对水和冰的分布、传输与相变以及传热过程进行深入的解析, 并针对燃料电池冷启动机理优化了燃料电池冷启动策略. 本文对国内外燃料电池冷启动研究现状进行了总结评述, 并展望了今后研究的重点和方向.

1 冷启动衰减机理研究

无论冷启动成功还是失败, 启动过程中电池的性能与正常温度下运行相比均会有所下降, 启动结束后由于电池内部结构可能产生破坏, 还会导致电池的耐久性变差. 本节从对燃料电池冷启动过程中宏观输出性能的研究出发, 分析了冷启动过程中的电池性能变化以及影响冷启动输出性能的主要因素, 并对冷启动后电池典型区域的微观结构进行表征, 观察了冷启动后电池微观结构的损伤. 最后, 综合宏观和微观的研究结论, 讨论了冷启动的衰减机理.

表1 典型燃料电池汽车冷启动性能参数^{a)}

Table 1 The cold start performance parameters of typical fuel cell vehicles

车型	国别	状态	输出功率(kW)	续航里程(km)	冷启动温度($^{\circ}\text{C}$)	冷启动时间(s)
丰田Mirai	日本	2014年量产	114	550	-30	30
丰田二代Mirai	日本	2020年公布	128	650	—	—
本田Clarity	日本	2015年量产	130	700	-30	30
现代Nexo	韩国	2018年量产	120	800	-30	30
奔驰GLC F-Cell	德国	2018年量产	155	478	—	—
通用雪佛兰Colorado ZH2	美国	2016年公布	132	—	—	—
上汽荣威950 Fuel Cell	中国	2014年展出	36	430	-20	—

a) “—”表示该数据未公开

1.1 冷启动输出性能衰减

通过实验测量燃料电池冷启动过程中的性能参数, 表征冷启动结束后的微观结构变化, 是研究燃料电池冷启动衰减机理最直接、最可靠的手段, 也是检验冷启动策略优劣的最直观的方法. 美国能源部提出的冷启动指标主要考察输出功率和启动温度. 因此, 需要首先研究的参数就是启动过程中的电流(电流密度)、电压以及电池的温度.

Taber等人^[16]使用 60°C 、相对湿度为22%的氮气对电池进行了湿吹扫, 然后测量了 -20 和 -10°C 的冷启动输出特性(图1(a)). 可以看出, 电池刚启动时电阻减小, 推测原因为阴极反应产生的水由于反向扩散而使质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)增湿. 相同的增湿状态下, 初始温度越低, PEM的电阻越大. Jiao等人^[17]在进行冷启动实验时发现, 电池电压在维持运行一段时间后会突然衰减到零, 然后电池停机, 冷启动失败. 电池电阻在启动一段时间后会达到一个稳定值, 在电压突然衰减到零时电阻会略微上升, 同时阴极流场的压力突然增加. 推测此时有冰形成, 产生的冰覆盖了催化层(catalyst layer, CL)的反应活性位点, 堵塞了气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)和流道中的气体通道, 从而影响电化学反应的正常进行, 导致冷启动失败^[18]. Pinton等人^[19]使用恒压模式进行 -10°C 冷启动, 并测量了电流密度和阻抗值(图1(b)), 电化学反应产生的水被原先干燥的PEM吸收, 导致其电阻降低, 电流密度增大, 与Taber等人^[16]的结论相吻合. 当电阻达到最小值时, 电流密度达到最大值. 此时, 阴极侧的PEM几乎饱和, 多余的产物水无法完全吸收, 在CL中开始冻结成冰, 因此电阻增大, 电流密度减小, 直到冷启动失败. 由此可见, 燃料电池在冷启动过程中的性能下降不仅是由于冰堵塞气孔阻碍氧传质和减少电化学活性面积,

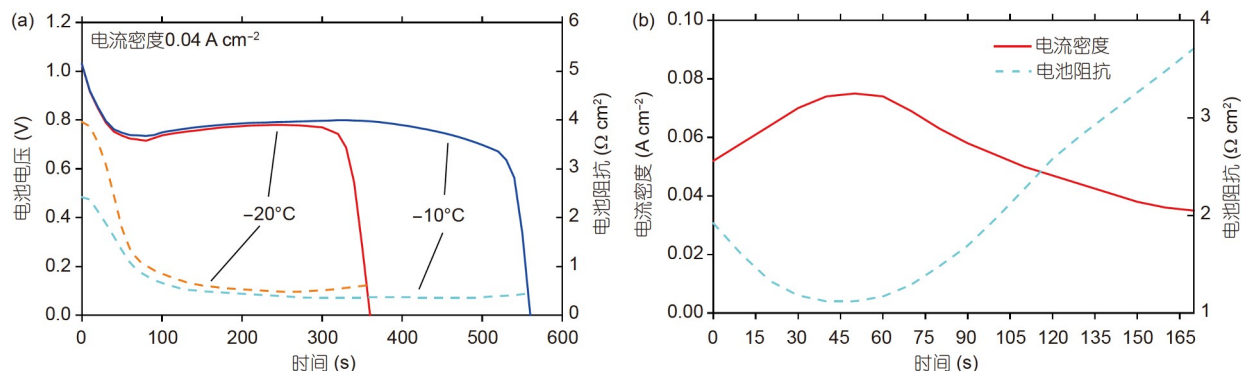


图1 (网络版彩色)燃料电池冷启动的输出特性. (a) 在 -20 和 -10°C 下以 0.04 A cm^{-2} 冷启动的电池电压与阻抗(改编自文献[16]); (b) 恒压冷启动时电流密度和阻抗的整体变化(改编自文献[19])

Figure 1 (Color online) Output performance of fuel cells during cold start. (a) Cell voltage and resistance for the 0.04 A cm^{-2} cold start operation at -20 and -10°C (adapted from Ref. [16]); (b) general evolution of the current density and cell resistance during potentiostatic cold start (adapted from Ref. [19])

还原于产生的冰导致电接触电阻的增加.

通过研究燃料电池冷启动的输出特性可以发现, 电池内部的水分布是影响冷启动性能的最主要因素, 电池内部水在低温环境下结冰是导致冷启动失败的直接原因. 对水在电池内部的变化有显著作用的因素包括初始湿度、初始温度、启动电流密度和过冷水的存在^[15].

Pinton等人^[19]研究了初始湿度水平对冷启动输出特性的影响, 发现在初始湿度达到一定程度时, 反应产物水无法完全被膜吸收, 电流密度可能会跳过膜润湿阶段的上升过程, 直接开始下降. 而在膜较为干燥的情况下, 虽然电流上升阶段持续时间更长, 但是最大电流也会明显下降. Oszcipok等人^[20]先后对单电池和电堆进行了冷启动输出特性的研究, 发现如果电堆初始湿度太低, 单个电池的输出性能差异很大, 导致无法提高负载来产生更多的热量, 不利于冷启动的成功. 这支持了Pinton等人^[19]的实验结论. 由此说明, 存在一个最佳的初始湿度使得冷启动输出性能达到最优, 启动成功的可能性最大.

初始温度主要影响燃料电池冷启动时各区域升温到冰点以上的难易程度、电池内部的冰分布、PEM与CL的含水饱和度^[15]以及膜的阻抗^[16]. 由于不同燃料电池的自身性质、装夹方式以及实验环境都有或多或少的差异, 对于燃料电池能否成功冷启动没有一个确定的初始启动温度值, 只是通过研究发现冷启动基本遵循启动温度越低, 电池越难成功启动的规律. 通过图1(a)可以发现, -10°C 的初始启动温度比 -20°C 运行了更长时间, -10°C 条件下更容易成功启动. Jiao等人^[17]同

样研究了 -20 、 -10 和 -7°C 的启动温度对冷启动的影响, 利用热电偶直接测量了电池冷启动过程中内部的温度, 发现由于产生的冰抑制了反应导致产热不足, -20 和 -10°C 的电池温度在上升一段时间后开始下降, 最终冷启动失败. 而 -7°C 下由于初始温度更接近冰点, 电池在结冰后虽然温度上升速率有所下降, 但生成冰的量不足以抑制反应, 因此温度得以持续上升到冰点以上. Yan等人^[21]通过实验发现, 干燥的燃料电池能在初始温度 -5°C 时成功启动, 而不产生任何不可逆性能损失. 当启动温度低于 -5°C 时, 水的冻结会对电池造成损伤.

启动电流密度主要影响燃料电池冷启动时电化学反应的产水量以及发热量. 显然, 若启动电流密度过低, 由于反应发热量较少, 会导致温度提升过慢, 甚至不足以维持温度的上升, 不利于冷启动的顺利进行. 若启动电流密度过高, 反应生成的大量水会使膜迅速饱和, 多余的水在电池内部迅速结冰抑制反应的进一步进行, 同样会导致冷启动的失败. 因此, 针对不同燃料电池的实际情况, 均应存在一个合理的启动电流密度范围, 既能产生足够的热量维持电池升温, 又不会在启动初期迅速产生大量的水直接结冰抑制反应. Yan等人^[21]使用 100 mA/cm^2 的电流密度使得电池在 -10°C 下成功启动, 然而将启动电流提高到 200 mA/cm^2 时冷启动失败. Tajiri等人^[22]比较了采用较高电流密度($0\sim 80 \text{ mA/cm}^2$)和较低电流密度($0\sim 40 \text{ mA/cm}^2$)进行冷启动时电池生成水的含量. 结果发现, 当电流密度超过 55 mA/cm^2 时, 会出现明显的质量传输损失. 这意味着限制反应的主要因素已经从电荷转移动力学转变为质量传输, 说明有冰

生成。在这个过渡点, 累积生成的产物水计算为 0.15 mg/cm^2 。而在低电流密度下生成 0.15 mg/cm^2 的产物水时, 电池电压仍处于上升阶段, 表明低电流密度下 0.15 mg/cm^2 的产物水并没有冻结而影响传质。Tajiri等人^[22]将其解释为高电流密度下由于反应生成水太快, 没有充足的时间均匀地分布到CL中, 而是倾向于聚集在CL中靠近GDL的一侧, 形成冰迅速堵塞该区域, CL的储冰能力没有得到充分利用。

Taber等人^[16]提出, 过冷水的存在会导致冷启动的突然失败, 启动过程中当膜和CL中的含水量饱和后, 电池内部存在的过冷水会从CL向GDL及流道排出。按照Ishikawa等人^[23]提出的过冷模型, 过冷液体团簇一旦增长到临界团簇半径, 就会突然结冰, 导致冷启动的突然失败。然而, 如果不存在过冷水, 则当启动温度较低时, 在膜和CL中的含水量饱和后, 多余的液态水就会直接结冰, 同样会抑制反应, 进而导致冷启动失败。

综上, 适当的初始湿度和启动电流密度可以在一定程度上提高冷启动过程中电池的输出性能, 有利于成功冷启动; 而过冷水的存在同样会影响结冰的时间进而影响输出性能。目前公开的研究成果局限于小片单电池和短堆的输出性能上, 未来可以尝试采用符合大面积电池或长堆需求的大功率质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)测试设备, 对大面积电池和长堆的低温启动特性与衰减机制进行研究。

1.2 冷启动后电池微观结构损伤

冷启动过程中的宏观输出性能受到电池内部冰的影响, 而水冻结成冰同样会导致电池内部结构的破坏, 进而导致电池在正常运行中性能出现衰减, 耐久性下降。对此, 研究人员利用各种先进的表征手段, 对冷启动后电池内部微观结构的变化进行研究, 分析电池耐久性下降的原因。

McDonald等人^[24]研究了干燥的膜电极(membrane electrode assembly, MEA)在 $-40 \sim 80^\circ\text{C}$ 之间进行冻融循环(freeze/thaw cycling, F/T循环)后的电池性能, 发现膜的质子传导率和催化剂性能并未受到影响。Cho等人^[25]研究发现, 高水含量的电池在经过 $-10 \sim 80^\circ\text{C}$ 的F/T循环后性能明显衰减, 而用干燥气体吹扫后的电池经历F/T循环后性能几乎没有衰减。上述研究均表明, 燃料电池F/T循环后的性能衰减取决于电池内部的含水量, 而实际冷启动过程需要产生大量产物水, 这些水加剧了性

能的衰减。

Yan等人^[21]利用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)观察了崭新、常温运行以及冷启动后的MEA结构形貌。研究发现, 在经历了冷启动后由于冰在MEA内部的形成, PEM与CL以及CL与GDL之间均出现明显的脱层, 由此导致了冷启动后燃料电池的阻抗增大、性能衰减、耐久性下降等一系列问题。

Kim和Lee^[26]采用同步X射线断层扫描技术得到了F/T循环下GDL与微孔层(microporous layer, MPL)界面的图像, 发现在正常运行和解冻阶段的图像上均显示出更多的纤维簇。他们将其解释为GDL和MPL的热膨胀系数差异而导致GDL在冻结阶段的弯曲, 因此一些突出的纤维脱离了测量平面。

Zhong等人^[27]利用了同步辐射X射线三维图像重构技术研究了20次冻融循环后的MEA结构破坏, 对重构图像进行模拟切片, 并对切面进行成像显示(图2)。结果表明, 冷启动对PEM的主要破坏形式为PEM表面的开裂, 且PEM表面结构比CL更易被破坏。他们还利用分区测试技术研究了20次F/T循环后电池内部的电流分布, 发现分布的均匀度也显著下降。该研究说明, 冷启动不仅仅影响电池的整体性能, 对电池本身的一致性也有显著的影响。

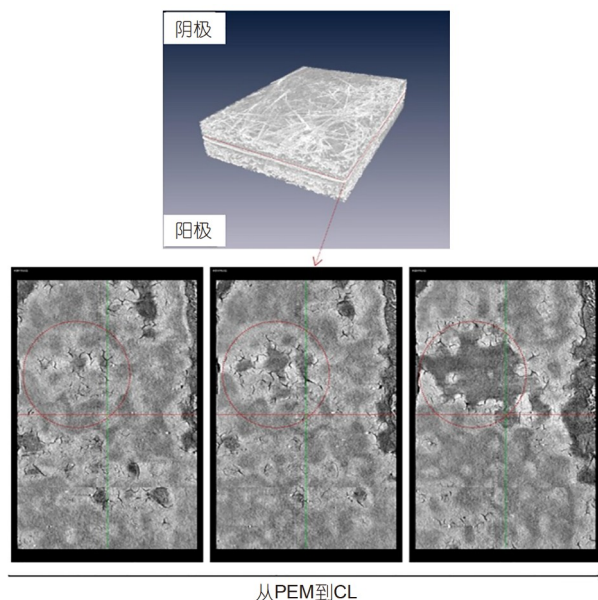


图2 (网络版彩色) 基于同步辐射X射线扫描三维图像重构的MEA的PEM和CL原位界面结构^[27]

Figure 2 (Color online) The *in-situ* interface structure of the PEM and the CL of a MEA based on synchrotron radiation X-ray scan 3D image reconstruction^[27]

通过表征冷启动后电池微观结构的形貌,发现由于冰的形成导致了电池内部结构之间的分层和表面的开裂,相邻结构热膨胀系数的差异在温度大范围变化时还会出现结构弯曲的问题。这些损伤均会导致燃料电池在冷启动后的耐久性下降。

1.3 冷启动衰减机理

燃料电池冷启动过程中的宏观输出性能衰减主要表现为电池内部的反应产物水在低温环境下结冰后电池电压和电流的下降以及阻抗的增加。导致这种变化出现的原因因为电池在启动过程中,电化学反应产生的水从CL向外侧的GDL和流道排出的过程中由于区域温度过低而结冰。这些冰覆盖了CL中催化剂的反应活性位点,堵塞了GDL和流道中的气体通道,从而影响电化学反应的正常进行,最终导致输出电压和电流的下降乃至冷启动失败停机。同时,由于冰的形成导致电接触电阻增加,同样导致了电池整体阻抗增大,输出性能衰减。

对于冷启动导致的电池耐久性下降,所涉及的衰减机制主要包括:膜和阴极CL界面的分层、填满CL的冰融化后CL内部孔隙的坍塌和致密化,以及Pt粒子团聚与粗化及其在全氟磺酸离聚物中的溶解^[28]。由于同等条件下冰的密度比水小,因此水冻结后体积会膨胀,产生冻胀应力,导致MEA内部结构被破坏。膜态水形成的膜态冰首先使PEM表面出现裂纹,进而导致CL与PEM的剥离^[27]。随后,CL内部孔隙结构中的液态水结冰产生的冻胀应力使得CL结构被破坏,导致催化剂Pt的脱落流失。当CL中的冰开始融化时,一些被冰填满的部位由于冰融化体积减小导致结构的坍塌,进而使得CL变得致密化,CL厚度减小。Pt颗粒的熟化和在离聚物中的溶解导致了有效反应活性面积减小^[28]。多重因素共同作用导致了燃料电池冷启动后的性能衰减和耐久性下降。

2 冷启动过程中水的传输与相变机理研究

由于燃料电池冷启动输出性能和耐久性的下降主要与电池内部冰的形成有关,因此研究电池中水和冰的分布情况、水的传输及相变的过程具有十分重要的意义。研究人员综合了冷启动实验中对水和冰的直接观测,以及基于燃料电池冷启动模型对水和冰的分布、传输与相变的模拟仿真,解析了水的传输与相变机理。

2.1 不同形态水的观测与表征

随着实验和表征技术的不断发展,除了可以通过测量不同启动参数下冷启动的输出性能来间接研究冷启动过程中水的传输和相变特性,研究人员还利用各种先进的观测和表征手段来直接观察启动过程中内部水的变化。

Ge和Wang^[29]采用银网作为阴极的GDL,直接观察水在阴极CL表面的传输和相变过程。研究发现,在 20 mA/cm^2 和 -5°C 下启动时,仅有冰存在于CL中;启动温度高于 -3°C ,在CL界面发现了液态的水滴。Ishikawa等人^[30]采用金网作为阴极的GDL、蓝宝石玻璃作为阴极板,使得红外线和可见光可以透射,直接观察到了冰点以下的液态水,证明了在冰点以下生成的水以过冷的状态存在。Ge和Wang^[31]还尝试了在实际的阴极GDL上打几个分布在不同位置的直径约 $400\text{ }\mu\text{m}$ 的小孔,来为直接观察电池启动过程中水或冰在CL表面的行为提供良好的光学通路。

除了透明电池之外,中子成像技术凭借其非破坏性与对含氢化合物的敏感性等优势被广泛地运用于燃料电池冷启动水和冰的观察中^[32]。Wang等人^[33]通过中子图像直接观察了冷启动过程中流道和脊下水含量的变化。Mishler等人^[34]使用高分辨率中子射线照相技术探测了PEMFC冷启动过程中冰的形成,发现冰的厚度峰值存在于MEA的阴极侧。Santamaria等人^[35]用中子成像技术观察了电池降温过程中GDL和流道内水的冷凝与再分布,随后进行3D断层扫描并将图像重构为3D模型。层析成像结果可以很好地显示流场中冰形成和堵塞的区域。结果表明,由于GDL对水的排斥作用,冰主要在流道内形成;在重力的作用下,较大的冰主要堆积在较低的阴极出口区域。Oberholzer等人^[36]通过高分辨率动态平面内中子成像技术分别在 -10°C 冷启动下的流道中和 -15°C 冷启动下的GDL中观察到了冷凝相的水。Biesdorf等人^[37]利用水与冰横截面的差异来区分液态水和冰,研究了水聚集状态的时间演变,证明了燃料电池内过冷水的产生。

2.2 燃料电池冷启动过程的仿真

除了对水和冰的直接观测与表征外,进行燃料电池冷启动的仿真研究同样有助于分析电池内部的变化过程和参数的分布情况,降低实验成本,缩短实验周期。

Mao等人^[38]综合考虑了阴极CL和GDL中冰的形成、极低温下的水传输、相变传热、氧传质、电化学反应动力学以及这些因素之间的相互作用,建立了PEMFC在冷启动过程中的多相瞬态模型.通过大量实验数据的验证,该模型被用于预测PEMFC的冷启动性能,可以揭示CL中电流密度、温度、膜含水量和冰体积分数的分布.仿真结果强调了水在阴极CL中结冰的影响.Jiang等人^[39]建立了包括传质、相变、传热和电化学反应的一维模型来模拟燃料电池冷启动,分析了膜态水和局部电流分布等关键特征.结果表明,反应速率、膜中水和冰体积分数在CL中的分布很不均匀,冰的主要来源是膜态水,主要区域是阴极CL.

Meng^[40]在混合域框架下建立了一个瞬态多相多相的PEMFC模型来阐明燃料电池冷启动的基本物理特性.在恒流和恒压条件下对 -20°C 冷启动进行仿真,结果表明,阴极气路内的水蒸气浓度影响阴极CL中的冰形成,膜在冷启动过程中通过吸收反应产物水来水化,对成功冷启动起到重要作用.Ko和Ju^[41]为研究PEMFC冷启动过程中的关键物理与输运现象,建立了一个三维多相非等温瞬态冷启动模型.仿真结果表明,低电流密度、高启动温度、低初始含水量有利于延长电池冷启动运行时间.Yao等人^[42]利用三维多相瞬态模型研究了冷启动过程中过冷水的冻结机制和冰的形成机制,首次通过引入冻结概率函数来捕捉冻结过程的随机性.结果表明,对于每个启动温度和电流密度,均有一个最合适的初始膜含水量.当冷启动失败时,冰主要积累在阴极CL中,且冷启动温度越低,冰的分布越不均匀.Jo等人^[43]将三维瞬态冷启动模型应用于现实尺度的PEMFC几何结构,并在低温至常温条件下进行了瞬态冷启动仿真.结果清楚地显示了冰水含量、温度和电流密度在不同冷启动阶段的演化,表征了冻结、融化、水化和脱水过程.同时发现,由于从CL到GDL的气相扩散,阴极GDL比CL积累了更多的冰,有利于冷启动的成功实现.

在低温环境下,聚四氟乙烯的疏水骨架和亲水磺酸基的分布是决定水在PEM内传输与相变特性的主要因素.为了分析PEMFC中微观结构对水传输与相变的影响,Hsu和Gierke^[44]建立了Nafion的团簇网络模型,并研究了Nafion中离子渗透传输和离子绝缘体到导体变化的问题.Rollet等人^[45]用中子小角散射技术研究了被 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 离子中和的水合Nafion膜的结构,提出了Nafion的棒状结构模型.Schmidt-Rohr和Chen^[46]提出了

Nafion的圆柱体纳米通道模型,该模型可以解释Nafion的重要特征,包括水与质子通过Nafion的快速扩散和低温下的耐久性.关于水传输的微观模型,由于缺乏实验验证的手段,因此尚未形成一致的结论,现有的微观模型也都只能解释部分水传输和相变的特性.

目前尚未形成经由多组实验和多表征方法验证的、系统完整的冷启动机理体系,因此还需要提升仿真硬件设备和技术水平.未来可以尝试搭建涉及水相变过程的微孔结构冷启动三维仿真模型,通过更为直接的多物理场耦合仿真对冷启动过程微孔结构中水的传输相变机理展开深入研究,同时不断开发更先进的表征测试手段来验证仿真的结果.

2.3 不同形态水的分布、传输与相变机理

根据对水和冰的直接观测表征与仿真研究结果,电池内部水可能以多种形态存在于PEM、CL、GDL和流道中,并在这些区域之间进行扩散和传输,最终未排出的水受低温影响冻结成冰^[47].由于燃料电池冷启动需要经历从低温到常温的过程,其中涉及的水的传输和相变过程与电池正常运行有很大差异.

在PEM中,水主要以与 SO_3^- 基结合的膜态水形式存在,在低于冰点的状态下,PEM内一部分自由态的水会变成冻结膜态水(膜态冰),对质子传导没有帮助,剩余的自由膜态水的量取决于温度^[48].根据水与 SO_3^- 基的结合强度不同,存在3种不同流动性的非冻结水.目前,普遍认为,最具流动性的膜态水为重力水(bulk water);其次是与 SO_3^- 基松散结合的自由水(free water),由于被限制在膜的孔隙中,其凝固点略低于重力水;第3种为与亲水基团的键合更紧密的水,其凝固点显著下降.以上所有种类的水都能在低于冰点的温度下冻结,而在PEM的水饱和度临界点以下的膜态水,由于与 SO_3^- 基结合十分紧密,不会随着温度下降而结冰,可以一直有助于质子传导^[15].在常规的反应温度下,若膜内含水量已经饱和,则水将以自由态进行扩散和传输;若未饱和,则水将通过 SO_3^- 基扩散^[49].在冷启动过程中,由于反应产物水的生成和电渗(electro-osmotic drag, EOD)效应,膜内的一些区域会有水渗入.如果膜的初始含水量很低,则在膜的含水量达到饱和临界点之前,渗入的反应产物水将变为膜态水,与最初积累的膜态水一样不会冻结,其中膜的饱和含水量取决于膜的温度^[15].在膜内的含水量达到饱和后,如果电池反应产生的热量不足,除了饱和后的膜态水结冰之外,多余的反

应产物水将无法进入PEM, 在PEM和CL的交界面处结冰。

CL中水的传输和相变机制与PEM中的膜态水基本一致, 区别在于CL中水的传输通道不同。在CL中聚合物主链形成纳米通道, 为水的扩散提供了途径, 通道内侧覆盖有 SO_3^- 基^[46]。在低于 0°C 的环境下, CL中较大直径通道里的水容易结冰, 而纳米通道中的膜态水由于冰点较低不易结冰, 为质子和水的传输提供了帮助。Morawietz等人^[50]通过原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)原位定量研究PEMFC的CL结构时, 也发现了CL中的膜态水通道结构。CL中的反应产物水传输和相变成冰主要通过3种路径: (1) 反应生成的饱和水蒸气与 SO_3^- 基结合成膜态水, 随着温度降低, 在含水量达到饱和临界点后多余的膜态水直接冻结为膜态冰; (2) CL膜态水周围的水蒸气未饱和, 在低温下, 未结冰的膜态水先转化为水蒸气, 再液化为过冷水或凝华为冰, 随后过冷水再结冰; (3) 在CL的其他孔隙结构和通道中, 反应产物水由水蒸气液化为过冷水或凝华为冰, 随后过冷水再结冰。

GDL和流道中水在启动前的初始低温状态下主要以水蒸气与冰的形式存在。这些冰的主要来源为, 在前一次成功或较慢失败的冷启动过程中, 由于PEM和CL在反应放热下温度较高, 存在一定量的水能够到达GDL乃至流道中^[51]。这些水由于GDL和流道的温度仍然较低而在其中结冰, 严重时会有堵塞气体通道而导致启动失败的可能^[17]。而在启动成功的情况下, 由于吹扫不充分等原因也会导致先前反应生成的水部分残留在GDL和流道中, 在反应结束温度下降到冰点之后再次冻结^[52]。当反应产物水以过冷水形式存在时, 可以从多孔的GDL中流入流道, 进而被气流带走。除非产水的速率非常高, 一般情况下电池都能有效地排水, 可以正常冷启动。然而, 在与CL相邻侧的GDL中, 由于水传输通道路径的稳定性不足, 环境结构复杂度较高, 导致过冷水容易在传输过程中成核结冰, 阻塞供应气体的通道, 导致突然的电压故障。在实际燃料电池运行中, 激发过冷水结冰的诱因可能是随机分布在多孔结构中的纤维缺陷、裂纹或碎冰^[53]。

过冷水的概念最早于1724年被提出。Ishikawa等人^[30]通过可见光和红外图像同时观察CL表面的产物水, 发现冰点以下存在液态的过冷水。理论上, 在没有冰核的情况下, 液相可以保持到标准压力下的结晶均质化温度为 -48.3°C ^[54], 其稳定性取决于冰核的形成和

生长的可能性。在这个阶段, 冻结就像一个随机过程, 必须用概率定律来描述^[55]。冻结的概率取决于各种参数, 例如液滴尺寸、基底组成、表面特性等。Vonnegut^[56]通过将一群大小相近的纯蒸馏水滴放在恒温平板上, 发现结冰的概率与时间有关, 而且与零度以下的温度极其相关。Oberholzer等人^[36]在反复进行多次冷启动后发现, 电压故障前的运行时间在不同的循环之间有明显的变化, 证明了冷启动循环时间的变化是一个随机过程, 而不是电池性能衰减的结果。这些发现只能用过冷水存在现象来解释。按照Ishikawa等人^[23]提出的PEMFC中过冷现象的理论模型, 过冷液体团簇随着水的产生和聚集而增长, 直到达到临界团簇半径, 然后释放过冷水并形成冰。临界团簇半径和成核速率的方程为

$$r = -2\sigma_{\text{cl}} \frac{T_c}{\rho_c L \Delta T}, \quad (1)$$

$$J = \frac{n_L k T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta g}{k T}\right) \times \exp\left(\frac{1}{k T} \frac{-16\pi\sigma_{\text{cl}}^3}{3} \frac{T_c}{\rho_c L^2 \Delta T^2} \frac{1}{4} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)\right), \quad (2)$$

式中, r 为临界团簇半径, σ_{cl} 为团簇和水之间的界面能, T_c 为相变温度, ρ_c 为水的重量密度, L 为潜热, ΔT 为过冷度, J 为成核速率, n_L 为数密度, k 为玻尔兹曼常数, T 为电池温度, h 为普朗克常数, Δg 为水分自由扩散的活化能, θ 为接触角。过冷度的增加将导致临界团簇半径的减小, 如果临界团簇半径与CL的孔半径在同一尺度上, 则可以维持过冷水。

将燃料电池冷启动过程中水和冰的分布、传输与相变情况进行总结(图3)。在燃料电池冷启动前的初始状态下, 水主要以与 SO_3^- 基结合的膜态水和膜态冰的形式存在于PEM与CL中, 以水蒸气的形式存在于CL、GDL和流道中。在冻结前经过充分吹扫的电池中, 可以认为, 只有少量的未被吹扫去除的液态水冻结成冰存在于CL中, 而GDL和流道中几乎不存在。当前一次反应结束后吹扫不充分时, 对于经历过一次冷启动失败的电池, 如果启动温度较低或运行时间较短, 反应产物水在PEM与CL的界面以及CL中就已经结冰, 因此液态水难以到达GDL和流道中, 下一次冷启动前CL中冰含量较多, GDL和流道中冰含量很少。如果启动温度较高或运行时间较长, 就会有较多的冰同时存在于CL、GDL以及流道中^[17]。冷启动开始后, 阴极侧的CL为反应产水和产热的主要区域, 反应产物水以水蒸气形态

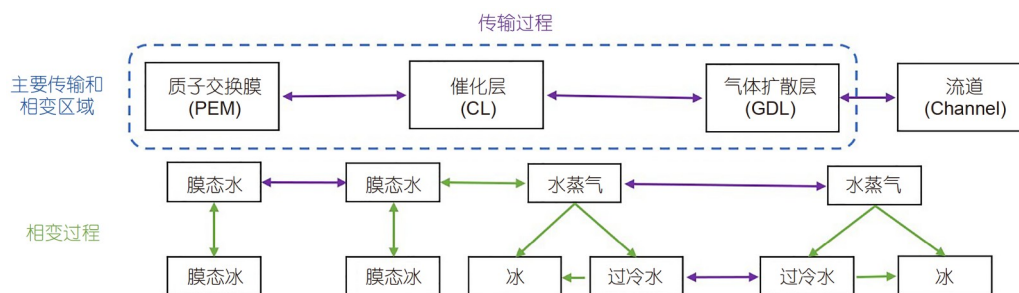


图3 (网络版彩色)冷启动过程中水的传输和相变形式

Figure 3 (Color online) Water transport and phase change during cold start

产生。在 0°C 以下的温度环境中，反应生成的水蒸气向PEM传输后，以膜态水形式存在于PEM内，并有部分冻结成膜态冰。CL中的水则以水蒸气、膜态水、膜态冰、过冷水和冰的形式存在，并存在不同条件下的变化路径。而GDL和流道中的水主要以水蒸气、过冷水和冰的形式存在。

3 冷启动的传热机理研究

燃料电池冷启动的核心问题在于冰的形成、分布和变化规律，其中无论是液态水冻结成冰，水蒸气凝华成冰，还是过冷水团簇突然破裂结冰，均与结冰区域处的温度密切相关。因此，大量的实验和仿真被用于研究冷启动过程中的传热过程。

3.1 冷启动的传热过程

在燃料电池冷启动仿真中，一维模型适用于计算燃料电池的产热和内部结构的相互传热，特别是在不考虑冰体积分数的具体分布时，采用一维模型可以更好地平衡建模细节和计算效率^[57]。Sundaresan和Moore^[58]开发了一维层状PEMFC电堆的低温热模型，燃料电池被分成几层以确定电堆内的精确温度分布。这种模型可以揭示端板热质量对外侧单电池的影响，观察通过堆内加热方法对电堆温度分布的影响。Khandelwal等人^[59]建立了通用PEMFC电堆的瞬态一维热模型，考虑了水的相变和冷却剂流动的再循环对电堆热质量与温度分布的影响，研究了不同运行和环境条件下的冷启动能力与相应的能量需求。结果表明，对于所选的电堆，存在一个最佳的运行电流密度范围，使得电堆能够在低温条件下快速启动，并建议在端板处进行隔热以缩短冷启动时间。

Luo等人^[60]建立了三维多相PEMFC电堆模型来研究车用PEMFC电堆的冷启动过程。仿真结果表明，电堆

电池数量越多升温就越快，中间的电池温度比电堆两侧的电池和单电池更高且分布更均匀。Chippa和Ju^[61]建立了燃料电池电堆模型来模拟冷启动过程中的产热。结果表明，阴极ORR主导的不可逆反应热贡献了大部分产热量。

Ishikawa等人^[62]通过可见光和红外图像进行横截面成像，研究了燃料电池冷启动过程中的过冷水行为，发现液态水与过冷水冻结放热为同一现象，在电池性能下降时，凝固热在GDL/MEA界面扩散。Lin等人^[63,64]先后利用分区测试技术研究了5片燃料电池短堆的冷启动行为(图4)。实验结果表明，对于单片电池，启动最初反应最旺盛的区域从进气端向电池中部移动，然后直到电池正常运行，中部的电流密度始终保持最高，对电池升温起主导作用。在电堆中，处于最外侧的两片电池由于紧靠端板，反应性能最差，升温最慢。这说明端板向外界的散热作用是影响燃料电池保温性能的首要因素，与Chippa和Ju^[61]的仿真结果相吻合。同时，研究还发现，对于最外侧的两片电池，靠近进气端的电池性能要差于靠近出气端的电池，说明低温气体与电池的对流换热同样也是导致电池热量流失的一大因素。

3.2 冷启动的传热机理

在不考虑辅助启动方式中可能添加的额外热源的前提下，燃料电池冷启动过程中产生的热量来源包括由阴极ORR主导的不可逆反应热、由于电流而产生的焦耳热，以及由于不同形态水的凝华、冻结、液化等相变过程释放的潜热^[61]。消耗热量的途径主要有燃料电池外侧尤其是端板向低温环境中不断散热、低温反应气体经过流道时与电池的对流换热带走了电池的热量，以及当温度上升到冰点以上先前存在于电池内部的冰融化吸热。

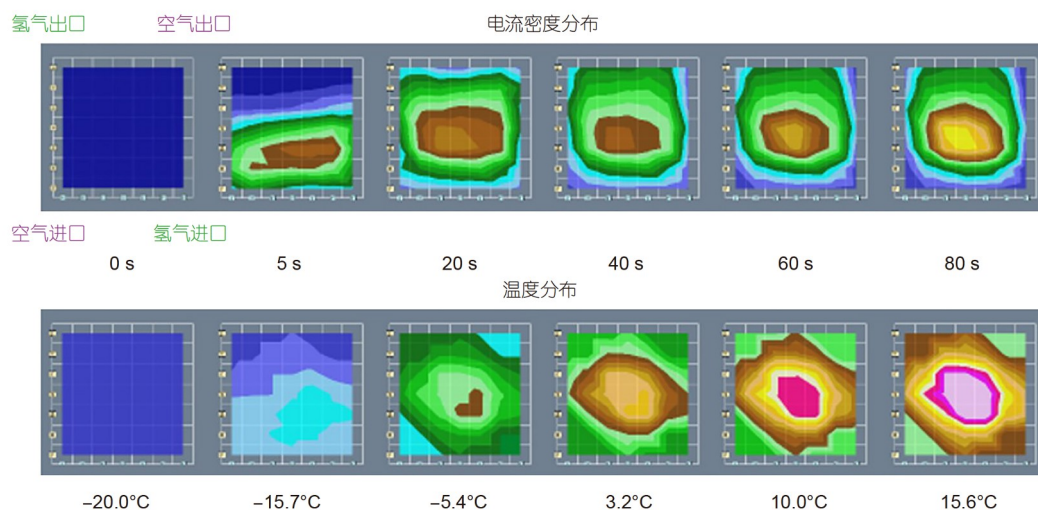


图4 (网络版彩色)燃料电池电堆冷启动过程中各单电池内部电流密度及温度分布动态响应^[64](启动电压0.5 V, 启动温度 -20°C)

Figure 4 (Color online) Internal current density and temperature distribution evolutions of each individual cell during cold start of a fuel cell stack at 0.5 V and -20°C ^[64]

在MEA的平行面上, 启动最开始时进气口为主要的反应区域, 产热和产水最多. 由于短时间的产热无法将电池温度升到冰点以上, 这部分的产物水迅速结冰, 提供部分相变潜热的同时, 也抑制了进口处的反应. 接着, 电池中部开始作为主要的反应区域主导电池升温, 如果在这一部分反应失效前温度成功升到冰点以上, 则反应能持续进行下去, 冷启动成功; 反之, 随着主要反应区域的反应失效, 电池无法提供足够的反应热来维持升温的继续进行, 因此在环境低温的影响下, 电池开始降温, 冷启动失败.

在MEA的垂直面上, 由于相对PEM而言, GDL的热传导系数较高而比热容较低, 阴极CL处反应生成的热量向PEM的传导和PEM这部分区域的温度上升表现都比阴极GDL差, 而阳极GDL区域升温表现更差. 在PEMFC低温启动过程中, 阴极CL处的反应生成热会更快地向温度较低的阴极GDL侧传导, 在反应生成热充足的情况下可带动这部分区域的温度上升. 当启动温度较低, 且反应生成热不足的情况下, 这部分有限的热能也较容易从阴极GDL侧向外传导并消耗, 而不能有效带动这部分区域的温度上升. 对电堆而言, 处于中部的电池由于与外界接触少, 散热慢, 对电池的升温起主导作用, 一旦中部的电池温度成功升到冰点以上, 就可以带动整个电堆成功完成冷启动.

4 燃料电池冷启动策略优化

随着研究的不断深入, 对燃料电池冷启动机制的

认知逐渐加深, 越来越多的冷启动优化策略被提出. 根据热源的不同, 这些优化策略可分为自启动策略和辅助冷启动策略.

自启动策略是利用电池内部电化学反应释放的热量进行加热, 其中涉及的冷启动策略主要包括启动方式和控制策略的优化以及电池本身内部结构的优化. 其中, 启动方式一般可以分为恒流启动^[65]、恒压启动^[66]和最大功率模式启动^[67], 而控制策略则是在这3种启动方式的基础上进行调整或组合, 追求最优的方式. 电池本身内部结构优化则是通过改良PEM、CL、MPL、GDL、流场等结构来提高电池的冷启动能力. 自启动方案由于不使用外部热源, 可以避免辅助加热系统带来的复杂性和功耗, 从根本上减少冷启动时间, 因此受到汽车行业研究人员的广泛关注^[68].

4.1 自启动策略——启动方式和控制策略优化

根据冷启动实验研究的内容可知, 冷启动最常见的启动方式为恒流启动. Gwak和Ju^[65]尝试在PEMFC的含水量达到饱和前提高启动电流, 从而在加速电池升温的同时避免了额外的冰积累, 并用数值方法证明了该方法能显著改善冷启动性能. Zang和Hao^[69]研究了不同电流密度运行模式下的冷启动性能, 得到了相应的能实现成功启动的电流密度阈值. Lei等人^[70]采用一维瞬态数值模型, 研究了恒流加载模式、斜坡加载模式、变斜坡加载模式、锯齿电流加载模式和逐步变电流加载模式分别对 -20°C 下电堆冷启动的影响. 结果表

明,逐步变电流加载模式的启动时间、温升速率、欧姆阻抗、产热速率、冰体积分数和产水效率均较优。

对于电堆的冷启动而言,由于恒流模式下电堆的输出电流为常量,当堆内单体电池无法通过氢氧电化学反应提供足够的电子时,往往会通过电解水、碳腐蚀和催化剂氧化腐蚀等其他方式来提供电子,造成燃料电池结构的损坏,严重影响其耐久性^[71]。因此,涉及电堆层面,恒压启动方式可以一定程度上避免上述问题。Jiang和Wang^[66]对恒压启动与恒流启动进行了比较,结论是恒压启动比恒流启动在加热时间与能量需求方面更有优势,并认为,恒压的冷启动解决方案是目前在能源需求和系统成本方面提出的最好的方法之一。Lin等人^[63]研究了恒压模式下不同区域的温度和电流密度分布的变化规律,发现降低启动电压可以提高电堆的冷启动性能,实现快速启动。Yang等人^[72]研究了恒压模式下启动电压、背压和进气流量等操作条件对冷启动性能的影响,同样发现,采用较低的启动电压可以加快热量的产生,从而提升冷启动性能。

然而,恒压启动方式由于确定启动电压值的严格程序、依赖于PEMFC的状态、无法适应衰减和操作条件变化等诸多限制,在汽车领域尚未被大规模应用^[73]。因此,近年来研究人员纷纷尝试结合恒流和恒压各自的优势来开发出一种综合的启动方式。Hu等人^[74]报道了对于30片电池、额定功率为7 kW的金属板燃料电池电堆的冷启动控制策略。研究发现,采用电流-电压协同控制方法(控制电流以加快启动速度,限制电压以确保燃料电池电堆的安全)可以最大化燃料电池电堆的产热效率,显著缩短启动过程的时间。Amamou等人^[73,75]提出了一种基于最大功率模式的PEMFC冷启动自适应策略,将在线参数辨识方法集成到半经验模型中,通过优化算法从更新后的模型中寻找最大功率点,再将该点对应的电流应用于PEMFC中,实时控制运行电流实现快速冷启动。结果表明,该策略在加热时间和能量需求方面有显著的优越性。

研究人员在恒流模式、恒压模式和最大功率模式下尝试的各种启动方案与控制策略的目的都是追求最优的水热管理方案,即在短时间内通过电化学反应生成尽可能多的热量,同时避免在PEM饱和后仍有大量的水积累在电池内部结冰而抑制反应。随着实时监测手段和控制算法的更新优化,冷启动策略已经从简单的开环控制演变成了能够实时反馈的闭环调控。其核心思想可以总结为在启动初期,膜的含水量较少,通过

提高启动电流使得反应迅速产生大量的热从而快速提高电池的温度,而当膜的含水量接近饱和,通过调整电流密度来减少反应产物水的结冰量从而保证反应的正常进行,达到产水和产热之间的平衡。

4.2 自启动策略——电池内部结构优化

如果电池本身的冷启动性能一般,纵使启动方案达到最优,在较为恶劣的条件下也难以实现自启动,因此研究人员对电池本身的冷启动优化进行了探索。

对PEM而言,提升PEM能够携带膜态水的含量,保证冰点以下的质子传导,可以提升冷启动性能。Nico-tera等人^[76]尝试设计了一种混合了SiO₂和Zr(HPO₄)₂纳米颗粒的复合Nafion膜,并与纯Nafion膜进行了冻融循环的比较。结果表明,由于氧化锆颗粒的酸性性质,复合膜中含有更多的膜态水,使得冷启动性能提升。

阴极CL是冷启动过程中主要的结冰区域。Hiramitsu等人^[77]通过实验发现,含有更多离聚物的CL在结冰覆盖时具有更好的氧气渗透性,有助于冷启动性能的提升。Miao等人^[78]在阴极CL中加入了SiO₂等亲水纳米氧化物,以增加阴极的储水能力。与不添加SiO₂的电池相比,冷启动性能明显提升,而电池性能、电化学活性表面积和电荷转移阻抗没有明显下降。

在CL和GDL之间添加MPL,可以改善水传输过程,从而改善冷启动性能。Ko等人^[79,80]通过控制MPL的铂载量、离聚比等参数设计出具有催化功能和普通MPL功能的双功能MPL,将燃料电池阴极的冰存储能力扩展到MPL,提高了燃料电池的蓄冰能力和低温下的连续运行时间。Wang等人^[81]生产了一种具有亲水和疏水性相间分布的混合MPL,提高了冷启动能力。Lin等人^[64]设计了一种高疏水性的MPL并进行了冷启动实验,实验结果与普通MPL相比,由于排水性能的提升,冷启动性能提高。

GDL主要承担着运输反应气体和排水的任务。Hirakata等人^[82]比较了带有不同孔径GDL的PEMFC的冷启动性能,发现GDL孔径较小的电池由于可以形成最小的液滴,使得空气能够平稳地从入口扩散到出口,从而更早地切换到高电流密度,使电池温度更快地达到0°C。Hirakata等人^[83]还研究了在MPL和碳纸之间添加亲水性层(hydrophilic layer, HL)的GDL在低温下对PEMFC性能的影响,发现HL可以吸收更多的水,在低温下可以去除水分,抑制了CL中冷凝水或冷冻水对气体扩散的阻碍,因此提高了冷启动性能。Dursch等人^[84]

研究了GDL中冰融化的机理,发现冰融化的速率与GDL厚度和热导率有关,较薄的GDL可加速冰融化,因此有利于PEMFC低温启动。

流场的形状决定了反应气体的分布和排水性能,因此对冷启动性能有显著影响。Hu等人^[85]采用数值模拟的方法研究了燃料电池阴极流场形状和GDL孔隙率对冷启动过程的影响,通过分析不同时刻燃料电池的电流密度、冰体积分数、温度及含水量等内部参数,发现波浪形流场和GDL孔隙率较高的燃料电池冷启动性能最佳。Liao等人^[12]建立了一个瞬态三维数值模型来详细分析锯齿形流场的燃料电池冷启动过程(图5)。结果表明,锯齿形流场能更好地分配PEMFC中的反应物和产物,并且增强了电池内部脊下和流道下区域之间沿流动方向的传输。Zhu等人^[86]通过改变流道截面宽度设计了变截面蛇形流场、变截面交指形流场和变截面平行流场3种新型的电堆阴极流场,以此提高电堆的排水效率。结果表明,变截面蛇形流场的电堆冷启动速度最快,且启动失败时性能衰减最小。Li等人^[87]设计了一种变截面波浪蛇形流道,发现其可以加强氧气运输和清除积聚的水。Maruo等人^[88]开发了一种3D细网格阴极流道以改善排水性能,并成功应用于丰田Mirai燃料电池汽车。

通过以上分析可以发现,优化电池阴极从内到外的各个结构均可以提升电池的自启动性能。对于靠近内部中心反应部分的PEM、CL等结构,优化的目的主要是提高储水能力,推迟结冰的时间;对于中间过渡部分的MPL等结构,既要提高其储水能力,又要提高其将产物水从CL向GDL扩散的能力;而对于外侧的GDL、流场等结构,主要改善其排水性能以及反应气体的均匀分布和持续传输能力。

4.3 辅助冷启动策略优化

自启动方案的优化固然能从根本上提高燃料电池的冷启动性能,但是当涉及极低温的环境和工程实际应用中提出的快速冷启动需求时,仅凭自启动方案无法使电池从极低温度下实现快速冷启动。Montaner等人^[89]研究了4 kW的电堆在 -30°C 下的冷启动,发现对于快速冷启动,自启动策略仅适用于 -15°C 以上的冷启动温度。对于低于 -15°C 的情况,尽管使用加热器需要额外的能量,但辅助启动策略可以避免结冰,从而实现更有利的启动。因此,在实际应用中,往往在自启动能力较好的电池基础上采用更高效的辅助冷启动策略^[90]。

辅助冷启动策略实现外部热源的方式有很多,最简单的就是添加加热器。Li等人^[91]提出了一种局部加热的方法,通过在阴极板的部分脊下放置加热丝以提高燃料电池的冷启动性能。Guo等人^[92]通过仿真模拟了阳极氢氧催化反应辅助冷启动策略,成功实现了 -20°C 的冷启动,同时由于催化反应引起的阳极增湿降低了膜的欧姆阻抗,提高了启动过程中电池的性能。Zhan等人^[93]通过研究得出了一种最佳的分阶段预热策略,即先预热端板,同时用空气预热电堆,当电堆温度高于 -5°C 时,在适当的时机启动电堆。当堆温达到 24°C 时,开始对反应物加湿和冷却剂循环,使电堆恢复正常工作状态。

冷却剂加热由于其比热更高,比空气加热更有效。通过循环冷却剂,可以使电池组加热更均匀,从而使电池组电压一致性更好^[93]。Wei等人^[94]考虑了车载燃料电池冷启动时冷却液循环的流动和传热,建立了三维瞬态冷启动模型。仿真结果表明,增加冷却液流量或冷却液槽容量对电池电压影响不大,但会增加沿流动方向温度分布的不均匀性。而冷却液的流速增大虽然会使得电流密度分布更均匀,但也会导致结冰量增加,且会影响其位置分布。Luo等人^[90]研究了系统级的冷却剂辅助加热策略,实现了燃料电池汽车在 -20 和 -30°C 环境下的冷启动,验证了冷却剂预热策略应用于燃料电池汽车冷启动的可行性和可靠性。

除了最常见的添加加热器和循环冷却剂加热策略外,研究人员还尝试了各类外部热源对电池进行加热并比较其实际冷启动效果。Yang等人^[95]建立了一个集成了电堆、膜加湿器、电化学氢泵、压缩机和散热器的瞬态系统模型来研究系统层面的冷启动策略,研究了各种诸如反应物气体加热法、电堆加热法、冷却剂加热法等各种辅助策略下的冷启动性能。研究发现,反应物气体加热法可能会由于大量的水进入电堆导致突然的启动失败;电堆加热法堆内温差高达 22°C ,说明提高燃料电池材料的导热性非常重要;冷却剂加热法中用于加热冷却剂的功率消耗非常大,因此需要其他功率来源。Zhou等人^[96]提出了一种可变加热与负载控制的新型冷启动方法,其主要思想是,只对在进行电化学反应的电池单元施加负载,同时对电堆内的某些电池单元施加外部加热,由此可以更有效地利用外部加热功率和电堆自加热能力。结果表明,采用适当的这种方法可以显著提高PEMFC的冷启动性能。

除了添加外部热源进行辅助冷启动的策略外,由

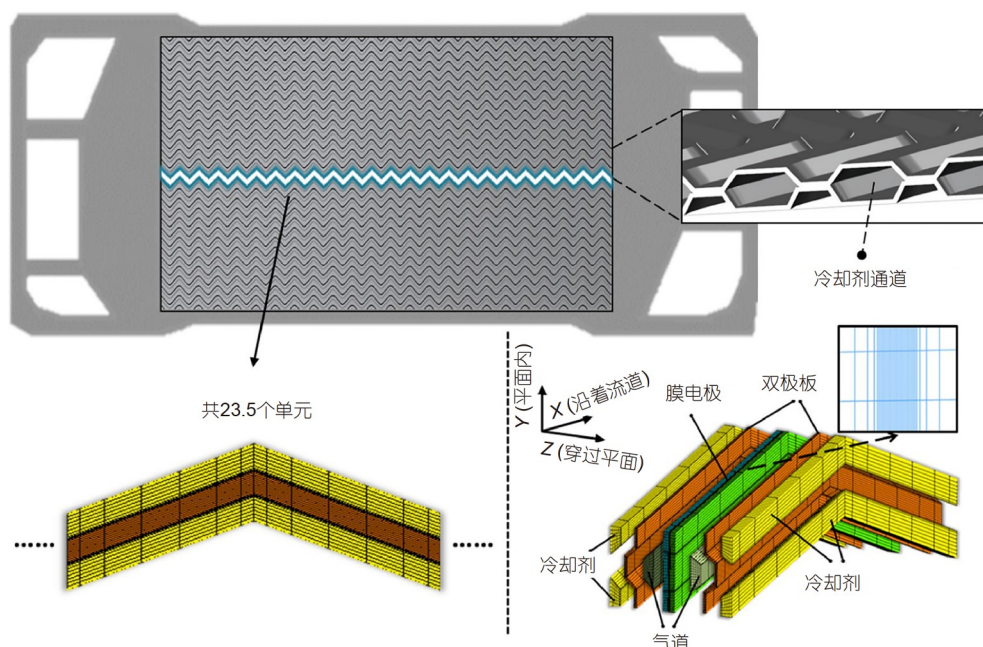


图5 (网络版彩色)锯齿形双极板单流道PEMFC的几何形状和网格^[12]

Figure 5 (Color online) Geometry and mesh of a single channel PEMFC with a zigzag-shaped bipolar plate^[12]

于启动前电池中的水含量对冷启动性能影响显著,需要在电堆关闭期间通过气体吹扫尽可能多地去除水,因此吹扫策略的选择对于冷启动同样十分重要。Sinha和Wang^[97]研究了吹扫条件对吹扫效果的影响,发现采用相对湿度低、流速高的气体吹扫,且电池温度高的条件下,水去除效果更好,有助于提高冷启动的性能。Kim等人^[98]通过在阴极气流中加入少量的氢气来提高吹扫的效果。结果表明,氢加成吹扫法能有效地去除CL附近的残留水。在这种吹扫方法之后进行冷启动实验,发现CL的衰减很少,冷启动性能提高。

综上,辅助策略主要包含加热器、预热气体、反应加热、循环冷却剂加热等外部热源对电池的辅助加热,以及优化吹扫策略将电池调整到一个最佳的状态进行冷启动。这些辅助加热策略均应根据具体的实际情况选择最适合的方式,并且要与自启动策略中的各种启动方案相配合,每一种辅助策略都应有一个最适合的启动方案,来达到尽可能优的冷启动性能。在工程的实际应用当中,如何平衡自启动优化带来的成本提高,如何取舍辅助策略导致的占用空间增大和能耗增加,仍需要投入大量的时间和精力去研究。最终目标是要在成本允许的范围内设计出一个简便而冷启动性能又能满足日常使用需求的系统级别的车载燃料电池冷启动方案。

5 总结与展望

PEMFC在低温下快速安全启动是保证燃料电池正常运行并延长其寿命的关键技术。目前,仍存在的缺乏系统完整的水传输和相变机理体系、缺少车用系统级的大面积燃料电池电堆仿真模型、自启动性能差,以及辅助快速冷启动成本和能耗高等问题限制了燃料电池的大规模商业化。研究者通过实验和仿真等各种手段对整个冷启动过程中燃料电池的水分布、传热、传质、相变和性能衰减进行了深入研究,尝试和优化了多种冷启动方案,取得了卓有成效的成果。

(1) 冷启动失败的主要原因是,电池内部的反应产物水结冰覆盖反应活性位点和堵塞供气通道,从而抑制电化学反应的进一步进行,导致反应产热量不足以使电池升温到冰点。初始湿度、初始温度、启动电流密度均会影响冷启动过程中冰的形成,进而影响电池的输出性能和耐久性,过冷水的存在可以使多余的水在低温环境下以液态存在更长时间,从而有利于排水和减少结冰量。但过冷水的突然冻结也容易导致电压的突然下降和冷启动突然失败。由于水和冰之间相变的体积变化,导致电池在冷启动后出现PEM和CL表面裂纹与界面分层、CL致密化、催化剂脱落流失等不可逆破坏,最终使电池的耐久性下降。目前的研究主要局

限于小片单电池和短堆的输出性能上,未来可以尝试采用符合大面积电池或长堆需求的大功率PEMFC测试设备,对大面积电池和长堆的低温启动特性与衰减机制进行研究。

(2) 通过透明电池、中子成像等表征测试手段,以及多维多相PEMFC模型的仿真可以研究冷启动过程中水的传输与相变。反应生成的产物水首先与 SO_3^- 基结合为膜态水存在于PEM和CL中负责质子的传导,当PEM和CL的离聚物含水量达到饱和后,多余的产物水主要以过冷水形式存在于电池内,并沿着GDL的孔隙和流道向外传输。过冷水积聚到临界团簇半径就会突然破裂结冰,导致电池电压突然衰减,直至停机。目前,尚未形成经由多组实验和多表征方法验证的、系统完整的冷启动机理体系,因此还需要提升仿真硬件设备和技术水平,可以尝试搭建涉及水相变过程的微孔结构冷启动三维仿真模型,通过更为直接的多物理场耦合仿真对冷启动过程微孔结构中的水的传输相变机理展开深入研究,同时不断开发更先进的表征测试手段来验证仿真的结果。

(3) 建立燃料电池电堆冷启动模型可以模拟冷启动过程中MEA垂直面上的传热过程,得出主要热量的来源为阴极ORR的不可逆反应热,电堆中部的电池升温最快。利用分区测试技术可以在冷启动实验中实际测量MEA平行面上的温度分布和传热过程,发现主要反应的区域从启动初期的进气口转移到电池的中部区域。未来可以尝试搭建燃料电池多维传热模型,研究热量在MEA平行面和垂直面两个方向耦合的传递过程,为辅助启动策略热量的分配提供参考。

(4) 燃料电池冷启动策略可以分为自启动策略和辅助启动策略。其中,自启动策略包括启动方式和控制策略的优化与电池自身内部结构优化;辅助启动主要有气体吹扫、加热器、反应加热、气体加热、冷却剂加热等策略。对大面积的车载PEMFC而言,MEA平行面上的水热分布区域匹配亦会对低温启动性能产生影响,同时存在快速冷启动技术不够成熟、输出性能与耐久性难以兼顾等问题。今后需关注MEA平行面内结构分布的不一致性并进行相应的策略优化,同时聚焦于车载系统级别的冷启动综合策略。

参考文献

- Jiao K, Xuan J, Du Q, et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells. *Nature*, 2021, 595: 361–369
- Chen Z M, Chen P L, Ma Z, et al. Inflationary and distributional effects of fossil energy price fluctuation on the Chinese economy. *Energy*, 2019, 187: 119574
- Oreggioni G D, Ferraro F M, Crippa M, et al. Climate change in a changing world: Socio-economic and technological transitions, regulatory frameworks and trends on global greenhouse gas emissions from EDGAR v.5.0. *Glob Environ Change*, 2021, 70: 102350
- Okolie J A, Patra B R, Mukherjee A, et al. Futuristic applications of hydrogen in energy, biorefining, aerospace, pharmaceuticals and metallurgy. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 8885–8905
- Zhang Q Y, Du S C, Ma Z W, et al. Recent advances in Mg-based hydrogen storage materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2158–2171 [张秋雨, 杜四川, 马哲文, 等. 镁基储氢材料的研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2158–2171]
- Oliveira A M, Beswick R R, Yan Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. *Curr Opin Chem Eng*, 2021, 33: 100701
- Ji L Q, Zhao Y P, Wang F, et al. Current situation of hydrogen energy technology and hydrogen energy storage applied in power generation (in Chinese). *Met Funct Mater*, 2019, 26: 23–31 [吉力强, 赵英朋, 王凡, 等. 氢能技术现状及其在储能发电领域的应用. 金属功能材料, 2019, 26: 23–31]
- Hayashi A. Fuel cells and carbon—The roles of carbon materials in achieving a hydrogen energy society. *Carbon*, 2016, 104: 263–264
- Braga L B, Silveira J L, da Silva M E, et al. Comparative analysis between a PEM fuel cell and an internal combustion engine driving an electricity generator: Technical, economical and ecological aspects. *Appl Therm Eng*, 2014, 63: 354–361
- Cheng X J, Shen S Y, Wang C, et al. Analysis and outlook of mass transport in ultralow Pt loading proton exchange membrane fuel cells (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2021, 66: 4240–4255 [程晓静, 沈水云, 王超, 等. 质子交换膜燃料电池超低铂化过程中物质传输的分析与展望. 科学通报, 2021, 66: 4240–4255]
- Cui S T, Wang D L, Yan X Q, et al. Study on low temperature unassisted start-up of fuel cell stack (in Chinese). *Chin J Power Sources*, 2020, 44: 1451–1455 [崔士涛, 王铎霖, 燕希强, 等. 燃料电池低温无辅助启动的研究. 电源技术, 2020, 44: 1451–1455]
- Liao Z, Wei L, Dafalla A M, et al. Numerical study of subfreezing temperature cold start of proton exchange membrane fuel cells with zigzag-channeled flow field. *Int J Heat Mass Transf*, 2021, 165: 120733
- Huang Q H, He J. The core capability, function and strategy of Chinese manufacturing industry—Comment on “Chinese Manufacturing 2025” (in Chinese). *China Ind Econ*, 2015, (6): 5–17 [黄群慧, 贺俊. 中国制造业的核心能力、功能定位与发展战略——兼评《中国制造2025》. 中国工

- 业经济, 2015, (6): 5–17]
- 14 Ren P, Pei P, Li Y, et al. Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions. *Prog Energy Combust Sci*, 2020, 80: 100859
- 15 Luo Y, Jiao K. Cold start of proton exchange membrane fuel cell. *Prog Energy Combust Sci*, 2018, 64: 29–61
- 16 Tabe Y, Saito M, Fukui K, et al. Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources*, 2012, 208: 366–373
- 17 Jiao K, Alaefour I E, Karimi G, et al. Cold start characteristics of proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36: 11832–11845
- 18 Ahluwalia R K, Wang X. Rapid self-start of polymer electrolyte fuel cell stacks from subfreezing temperatures. *J Power Sources*, 2006, 162: 502–512
- 19 Pinton E, Fourneron Y, Rosini S, et al. Experimental and theoretical investigations on a proton exchange membrane fuel cell starting up at subzero temperatures. *J Power Sources*, 2009, 186: 80–88
- 20 Oszcipok M, Zedda M, Riemann D, et al. Low temperature operation and influence parameters on the cold start ability of portable PEMFCs. *J Power Sources*, 2006, 154: 404–411
- 21 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 Power Sources*, 2006, 160: 1242–1250
- 22 Tajiri K, Tabuchi Y, Wang C Y. Isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B147
- 23 Ishikawa Y, Shiozawa M, Kondo M, et al. Theoretical analysis of supercooled states of water generated below the freezing point in a PEFC. *Int J Heat Mass Transf*, 2014, 74: 215–227
- 24 McDonald R C, Mittelsteadt C K, Thompson E L. Effects of deep temperature cycling on Nafion® 112 membranes and membrane electrode assemblies. *Fuel Cells*, 2004, 4: 208–213
- 25 Cho E A, Ko J J, Ha H Y, et al. Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0°C. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1667
- 26 Kim S G, Lee S J. Tomographic analysis of porosity variation in gas diffusion layer under freeze-thaw cycles. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 566–574
- 27 Zhong D, Lin R, Jiang Z, et al. Low temperature durability and consistency analysis of proton exchange membrane fuel cell stack based on comprehensive characterizations. *Appl Energy*, 2020, 264: 114626
- 28 Yang X G, Tabuchi Y, Kagami F, et al. Durability of membrane electrode assemblies under polymer electrolyte fuel cell cold-start cycling. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: B752
- 29 Ge S, Wang C Y. *In situ* imaging of liquid water and ice formation in an operating PEFC during cold start. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9: A499
- 30 Ishikawa Y, Morita T, Nakata K, et al. Behavior of water below the freezing point in PEFCs. *J Power Sources*, 2007, 163: 708–712
- 31 Ge S, Wang C Y. Characteristics of subzero startup and water/ice formation on the catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 4825–4835
- 32 Satija R, Jacobson D L, Arif M, et al. *In situ* neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells. *J Power Sources*, 2004, 129: 238–245
- 33 Wang Y, Mukherjee P P, Mishler J, et al. Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2636–2644
- 34 Mishler J, Wang Y, Mukherjee P P, et al. Subfreezing operation of polymer electrolyte fuel cells: Ice formation and cell performance loss. *Electrochim Acta*, 2012, 65: 127–133
- 35 Santamaria A, Tang H Y, Park J W, et al. 3D neutron tomography of a polymer electrolyte membrane fuel cell under sub-zero conditions. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 10836–10843
- 36 Oberholzer P, Boillat P, Siegrist R, et al. Cold-start of a PEFC visualized with high resolution dynamic in-plane neutron imaging. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: B235–B245
- 37 Biesdorf J, Oberholzer P, Bernauer F, et al. Dual spectrum neutron radiography: Identification of phase transitions between frozen and liquid water. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 248301
- 38 Mao L, Wang C Y, Tabuchi Y. A multiphase model for cold start of polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B341
- 39 Jiang H, Xu L, Struchtrup H, et al. Modeling of fuel cell cold start and dimension reduction simplification method. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 044501
- 40 Meng H. A PEM fuel cell model for cold-start simulations. *J Power Sources*, 2008, 178: 141–150
- 41 Ko J, Ju H. Comparison of numerical simulation results and experimental data during cold-start of polymer electrolyte fuel cells. *Appl Energy*, 2012, 94: 364–374

- 42 Yao L, Peng J, Zhang J, et al. Numerical investigation of cold-start behavior of polymer electrolyte fuel cells in the presence of super-cooled water. [Int J Hydrog Energy](#), 2018, 43: 15505–15520
- 43 Jo A, Lee S, Kim W, et al. Large-scale cold-start simulations for automotive fuel cells. [Int J Hydrog Energy](#), 2015, 40: 1305–1315
- 44 Hsu W Y, Gierke T D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. [J Membr Sci](#), 1983, 13: 307–326
- 45 Rollet A L, Diat O, Gebel G. A new insight into Nafion structure. [J Phys Chem B](#), 2002, 106: 3033–3036
- 46 Schmidt-Rohr K, Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. [Nat Mater](#), 2008, 7: 75–83
- 47 Huo S, Jiao K, Park J W. On the water transport behavior and phase transition mechanisms in cold start operation of PEM fuel cell. [Appl Energy](#), 2019, 233–234: 776–788
- 48 Plazenet M, Sacchetti F, Petrillo C, et al. Water in a polymeric electrolyte membrane: Sorption/desorption and freezing phenomena. [J Membr Sci](#), 2014, 453: 419–424
- 49 Jiao K, Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. [Prog Energy Combust Sci](#), 2011, 37: 221–291
- 50 Morawietz T, Handl M, Oldani C, et al. Quantitative *in situ* analysis of ionomer structure in fuel cell catalytic layers. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2016, 8: 27044–27054
- 51 Mayrhuber I, Marone F, Stampanoni M, et al. Fast X-ray tomographic microscopy: Investigating mechanisms of performance drop during freeze starts of polymer electrolyte fuel cells. [ChemElectroChem](#), 2015, 2: 1551–1559
- 52 Tajiri K, Wang C Y, Tabuchi Y. Water removal from a PEFC during gas purge. [Electrochim Acta](#), 2008, 53: 6337–6343
- 53 Biesdorf J, Forner-Cuenca A, Siegwart M, et al. Statistical analysis of isothermal cold starts of PEFCs: Impact of gas diffusion layer properties. [J Electrochem Soc](#), 2016, 163: F1258–F1266
- 54 Molinero V. Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice. [Abstr Pap Am Chem Soc](#), 2012, 244: 2-PHYS
- 55 Okawa S, Saito A, Suto H. The experimental study on freezing of supercooled water using metallic surface. [Int J Refrig-Rev Int Froid](#), 2002, 25: 514–520
- 56 Vonnegut B. Variation with temperature of the nucleation rate of supercooled liquid tin and water drops. [J Colloid Sci](#), 1948, 3: 563–569
- 57 Min H, Cao Q, Yu Y, et al. A cold start mode of proton exchange membrane fuel cell based on current control. [Int J Hydrog Energy](#), 2021, 47: 5507–5520
- 58 Sundaresan M, Moore R M. Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup. [J Power Sources](#), 2005, 145: 534–545
- 59 Khandelwal M, Lee S, Mench M M. One-dimensional thermal model of cold-start in a polymer electrolyte fuel cell stack. [J Power Sources](#), 2007, 172: 816–830
- 60 Luo Y, Guo Q, Du Q, et al. Analysis of cold start processes in proton exchange membrane fuel cell stacks. [J Power Sources](#), 2013, 224: 99–114
- 61 Chippar P, Ju H. Evaluating cold-start behaviors of end and intermediate cells in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) stack. [Solid State Ion](#), 2012, 225: 85–91
- 62 Ishikawa Y, Hamada H, Uehara M, et al. Super-cooled water behavior inside polymer electrolyte fuel cell cross-section below freezing temperature. [J Power Sources](#), 2008, 179: 547–552
- 63 Lin R, Zhu Y, Ni M, et al. Consistency analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell stack during cold start. [Appl Energy](#), 2019, 241: 420–432
- 64 Lin R, Zhong D, Lan S, et al. Experimental validation for enhancement of PEMFC cold start performance: Based on the optimization of micro porous layer. [Appl Energy](#), 2021, 300: 117306
- 65 Gwak G, Ju H. A rapid start-up strategy for polymer electrolyte fuel cells at subzero temperatures based on control of the operating current density. [Int J Hydrog Energy](#), 2015, 40: 11989–11997
- 66 Jiang F, Wang C Y. Potentiostatic start-up of PEMFCs from subzero temperatures. [J Electrochem Soc](#), 2008, 155: B743
- 67 Luo Y, Jiao K, Jia B. Elucidating the constant power, current and voltage cold start modes of proton exchange membrane fuel cell. [Int J Heat Mass Transf](#), 2014, 77: 489–500
- 68 Rajbongshi B M, Shaneeth M, Verma A. Investigation on sub-zero start-up of polymer electrolyte membrane fuel cell using un-assisted cold start strategy. [Int J Hydrog Energy](#), 2020, 45: 34048–34057
- 69 Zang L, Hao L. Numerical study of the cold-start process of PEM fuel cells with different current density operating modes. [J Energy Eng](#), 2020, 146: 04020057
- 70 Lei L, He P, He P, et al. A comparative study: The effect of current loading modes on the cold start-up process of PEMFC stack. [Energy Convers Manage](#), 2022, 251: 114991
- 71 Jiao K, Li X. Cold start analysis of polymer electrolyte membrane fuel cells. [Int J Hydrog Energy](#), 2010, 35: 5077–5094
- 72 Yang Y, Ma T, Du B, et al. Investigation on the operating conditions of proton exchange membrane fuel cell based on constant voltage cold start mode. [Energies](#), 2021, 14: 660

- 73 Amamou A, Kandidayeni M, Boulon L, et al. Real time adaptive efficient cold start strategy for proton exchange membrane fuel cells. *Appl Energy*, 2018, 216: 21–30
- 74 Hu K, Chu T, Li F, et al. Effect of different control strategies on rapid cold start-up of a 30-cell proton exchange membrane fuel cell stack. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 31788–31797
- 75 Amamou A, Kandidayeni M, Kelouwani S, et al. An online self cold startup methodology for PEM fuel cells in vehicular applications. *IEEE Trans Veh Technol*, 2020, 69: 14160–14172
- 76 Nicotera I, Coppola L, Rossi C O, et al. NMR investigation of the dynamics of confined water in Nafion-based electrolyte membranes at subfreezing temperatures. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 13935–13941
- 77 Hiramitsu Y, Mitsuzawa N, Okada K, et al. Effects of ionomer content and oxygen permeation of the catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell cold start-up. *J Power Sources*, 2010, 195: 1038–1045
- 78 Miao Z, Yu H, Song W, et al. Characteristics of proton exchange membrane fuel cells cold start with silica in cathode catalyst layers. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35: 5552–5557
- 79 Ko J, Kim W G, Lim Y D, et al. Improving the cold-start capability of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) by using a dual-function microporous layer (MPL): Numerical simulations. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38: 652–659
- 80 Ko J, Ju H. Numerical evaluation of a dual-function microporous layer under subzero and normal operating temperatures for use in automotive fuel cells. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39: 2854–2862
- 81 Wang G, Utake Y, Wang S. Planar-distributed wettability of microporous layer of polymer electrolyte fuel cell to improve cold start performance. *J Power Sources*, 2019, 437: 226930
- 82 Hirakata S, Mochizuki T, Uchida M, et al. Investigation of the effect of pore diameter of gas diffusion layers on cold start behavior and cell performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 304–312
- 83 Hirakata S, Hara M, Kakinuma K, et al. Investigation of the effect of a hydrophilic layer in the gas diffusion layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell on the cell performance and cold start behaviour. *Electrochim Acta*, 2014, 120: 240–247
- 84 Dursch T J, Trigub G J, Liu J F, et al. Non-isothermal melting of ice in the gas-diffusion layer of a proton-exchange-membrane fuel cell. *Int J Heat Mass Transf*, 2013, 67: 896–901
- 85 Hu H, Xu X, Mei N, et al. Numerical study on the influence of waveform channel and related design parameters on the cold start of proton exchange membrane fuel cell. *Solid State Ion*, 2021, 373: 115794
- 86 Zhu Y, Lin R, Han L, et al. Investigation on cold start of polymer electrolyte membrane fuel cells stacks with diverse cathode flow fields. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46: 5580–5592
- 87 Li W, Zhang Q, Wang C, et al. Experimental and numerical analysis of a three-dimensional flow field for PEMFCs. *Appl Energy*, 2017, 195: 278–288
- 88 Maruo T, Toida M, Ogawa T, et al. Development of Fuel Cell System Control for Sub-zero Ambient Conditions. SAE Technical Paper, 2017-01-1189, 2017, <https://doi.org/10.4271/2017-01-1189>
- 89 Montaner G R, Schirmer J, Gentner C, et al. Efficient thermal management strategies for cold starts of a proton exchange membrane fuel cell system. *Appl Energy*, 2020, 279: 115813
- 90 Luo M, Zhang J, Zhang C, et al. Cold start investigation of fuel cell vehicles with coolant preheating strategy. *Appl Therm Eng*, 2022, 201: 117816
- 91 Li L, Wang S, Yue L, et al. Cold-start method for proton-exchange membrane fuel cells based on locally heating the cathode. *Appl Energy*, 2019, 254: 113716
- 92 Guo Q, Luo Y, Jiao K. Modeling of assisted cold start processes with anode catalytic hydrogen-oxygen reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38: 1004–1015
- 93 Zhan Z, Yuan C, Hu Z, et al. Experimental study on different preheating methods for the cold-start of PEMFC stacks. *Energy*, 2018, 162: 1029–1040
- 94 Wei L, Liao Z, Suo Z, et al. Numerical study of cold start performance of proton exchange membrane fuel cell with coolant circulation. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44: 22160–22172
- 95 Yang Z, Jiao K, Wu K, et al. Numerical investigations of assisted heating cold start strategies for proton exchange membrane fuel cell systems. *Energy*, 2021, 222: 119910
- 96 Zhou Y, Luo Y, Yu S, et al. Modeling of cold start processes and performance optimization for proton exchange membrane fuel cell stacks. *J Power Sources*, 2014, 247: 738–748
- 97 Sinha P K, Wang C Y. Gas purge in a polymer electrolyte fuel cell. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: B1158
- 98 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. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38: 11357–11369

Summary for “质子交换膜燃料电池冷启动研究及策略优化现状”

Strategy optimization of proton exchange membrane fuel cell cold start

Weichen Ji & Rui Lin^{*}

School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China

^{*} Corresponding author, E-mail: ruilin@tongji.edu.cn

Under the background of “carbon peaking and carbon neutrality” goals, the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) vehicle attracts extensive attention due to its high energy conversion efficiency, long range and zero emission. However, the challenge of cold start in low temperature environments becomes a large obstacle to its commercialization and application. The current cold start performance of typical commercial fuel cell vehicles cannot reach the optimal target yet. Several problems such as the lack of complete mechanical systems of water transport and phase change and the absence of simulation models for on-board fuel cells at system level still exist. Thus, researchers have carried out a great number of experiments and simulations to study the mechanism of degradation, water transport, phase change and heat transfer as well as start-up strategy optimization of PEMFC cold start. By measuring the output performance, it is found that the degradation of performance is attributed to the formation of ice which covers the reaction active region, blocks the gas channel and increases the electrical contact resistance. Researchers also believe that the reduction of durability is owing to the volume change of water-ice phase change which leads to the damage of the structure by characterizing the microstructure of the fuel cell. With the help of transparent cells, neutron imaging and simulations of multiphase PEMFC models, the distribution, transport and phase change of water and ice during cold start have been studied. The results indicate that the electrochemical product water first saturates the PEM and the catalyst layer (CL) as membrane water. Then the water remains liquid in the form of supercooled water at low temperatures, and finally flows out of the cell or freezes suddenly. By studying the heat transfer process both in plane and through plane during cold start, researchers find that at central regions of the single cell and in the middle part of the stack, the temperature rises fastest. They also find that the irreversible reaction heat generated by cathodic oxygen reduction reaction (ORR) is the main source of heat generation. Based on the cold start mechanism of PEMFCs, researchers have developed various self-start and auxiliary start strategies. The start-up mode and control strategies have been optimized. The internal structure and materials of each part have been improved. And a series of auxiliary startup strategies such as gas purging, heater heating, reaction heating, gas heating as well as coolant heating have been proposed. A large number of simulations and experiments are carried out to verify the advantages of these strategies. Through these excellent cold start strategies, the commercialization and promotion process of PEMFC vehicles can be accelerated.

proton exchange membrane fuel cell, cold start, performance degradation, water transport and phase change, heat transfer, strategy optimization

doi: [10.1360/TB-2021-1371](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1371)