

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102110827 A

(43) 申请公布日 2011.06.29

(21) 申请号 200910248839.6

(22) 申请日 2009.12.28

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所

地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 李晓锦 柯长春 洪有陆 邵志刚
衣宝廉

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限
公司 21002

代理人 马驰 周秀梅

(51) Int. Cl.

H01M 8/04(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种高温质子交换膜燃料电池系统热管理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高温质子交换膜燃料电池系统热管理方法,所述燃料电池系统包括冷却介质循环子系统,所述冷却介质循环子系统包括循环泵、循环液储箱和换热器,所述循环液储箱充有冷却介质作为循环液,所述循环液为沸点高于电堆或燃料电池操作温度、并且具有低粘度、低挥发、不导电特性的液体,所述电堆或燃料电池操作温度为 100-200℃。本发明流程简单、操作可靠稳定,发明中的停车策略有利于维持燃料电池性能的稳定,适用于高温质子交换膜燃料电池系统热管理。

1. 一种高温质子交换膜燃料电池系统热管理方法，

所述燃料电池系统包括电堆或燃料电池 (1)、以及冷却介质循环子系统，其特征在于：

所述冷却介质循环子系统包括换热器 (3)、循环液储箱 (4) 和循环泵 (5)；循环泵 (5) 的入口通过管路与循环液储箱 (4) 的出口相连，循环泵 (5) 的出口通过管路与电堆或燃料电池 (1) 冷却腔入口相连，换热器 (3) 的高温介质入口通过管路与电堆或燃料电池 (1) 冷却腔出口相连，换热器 (3) 的高温介质出口通过管路与循环液储箱 (4) 相连；在换热器 (3) 的低温介质入口通入低温介质，并由低温介质出口流出；

所述循环液储箱 (4) 充有冷却介质作为循环液，所述循环液为沸点高于电堆或燃料电池操作温度的液体，所述电堆或燃料电池操作温度为 100-200℃。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：在电堆或燃料电池 (1) 冷却腔出口管路上设置有温度传感器 (2)。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述循环液为体积浓度 75-100% 的乙二醇水溶液、硅油、甘油或导热油。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述换热器 (3) 可采用设置于循环液储箱 (4) 内的散热器替代，此时电堆或燃料电池 (1) 冷却腔出口相连通过管路与循环液储箱 (4) 直接相连，在散热器内通入起冷却作用的低温介质。

5. 根据权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于：于所述换热器 (3) 或散热器上的低温介质入口管路上设置有电磁阀，电堆或燃料电池 (1) 正常运行时通过电磁阀控制换热器的工作状态，即当电堆或燃料电池 (1) 温度高于设定的电堆或燃料电池 (1) 操作温度时才开启电磁阀向换热器 (3) 或散热器内通入低温介质给循环液降温，使换热器 (3) 或散热器发挥冷却作用，当电堆或燃料电池 (1) 温度低于或等于设定的电堆或燃料电池 (1) 操作温度时关闭电磁阀。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于：当电堆或燃料电池 (1) 停车前，开启电磁阀向换热器 (3) 或散热器内通入低温介质给循环液降温，使换热器 (3) 或散热器发挥冷却作用，进而给电堆或燃料电池 (1) 降温，当电堆或燃料电池 (1) 温度低于或等于 60℃ 后停车。

7. 根据权利要求 1 或 4 所述的方法，其特征在于：于循环液储箱 (4) 上设置有加热器，当电堆或燃料电池 (1) 启动时，加热器加热循环液储箱 (4) 内的循环液，加热后的循环液通过循环泵 (5) 进入电池，给电堆或燃料电池加热至操作温度，加速电堆或燃料电池的开启过程。

一种高温质子交换膜燃料电池系统热管理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及质子交换膜燃料电池系统集成与操作技术,具体地说是一种高温质子交换膜燃料电池的热管理技术及启停车策略。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种高效、清洁、环境友好的发电装置,是电动汽车的理想动力源,亦可作为分散电站、潜艇及航天器等军用电源或便携式电源等,具有十分广阔的应用前景。然而目前广泛使用的以Nafion®为代表的全氟型磺酸膜燃料电池,通常操作温度低于 80℃,使得燃料电池在实际应用时面临 CO 耐受性差、系统的水热管理困难等问题。因此将 PEMFC 运行温度提高到 100℃以上,通常称之为高温质子交换膜燃料电池 (HT-PEMFC),是 PEMFC 技术的一个重要的发展方向。

[0003] 高温 PEMFC 系统有如下优点:1) 提高电极反应动力学,降低催化剂的担量;2) 提高 Pt/C 催化剂 CO 耐受性,如 80℃时耐受性是 10-20ppm,而 130℃时为 1000ppm;3) 改善系统的水管理,通常认为 HT-PEMFC 中水处于汽态,从两相流简化为单相流,减少了引起的传质极化,流场设计也可以得到大幅度的简化,4) 改善系统的热管理,可以采用现有的内燃机汽车用散热系统,大幅度降低冷却系统的重量与体积,提高系统的重量与体积比功率密度。另外,高温 PEMFC 还为非铂催化剂的使用提供了可能,从而有可能大大降低燃料电池的成本且不受现有铂资源的限制。

[0004] 鉴于高温质子交换膜燃料电池诱人的发展前景,国内外广泛开展了 HT-PEMFC 关键材料的研制,包括高温质子交换膜、催化剂和载体等,并取得了较好的初步结果。其中高温质子交换膜是研究的热点之一,国内外研究者广泛研究了 HT-PEMFC 用关键材料,温度从 100-200℃之间(也有文献把温度划分为中温 100-150℃和高温 150-200℃两个区间),研究方向大致可以分为三类:1) 改性全氟磺酸膜,如向膜内添加具有亲水性的物质(如:Si、Ti、Zr 等氧化物)以提高其使用温度,提高其在高温条件下机械强度、热稳定性和保水性。通常采用溶胀法或溶胶-凝胶法合成此类有机/无机复合膜。各国研究者广泛报道了采用不同复合膜的质子交换膜燃料电池,如 Nafion/SiO₂、Nafion/SiO₂/PWA、Nafion/TiO₂ 等,在高温操作条件下(大于 100℃)的性能及稳定性等.;2) 聚芳烃磺酸膜及复合膜,如 PEEK、SPSF、PBI 等,具有比全氟磺酸膜在低增湿条件下更高的质子导电性,从而为其在高温条件下使用提供了可能;3) 无机酸与树脂共混膜,通过聚合物膜掺杂高沸点质子传导助剂,如磷酸、咪唑等,实现其在高温条件下的质子传导性,如磷酸掺杂的 PBI 其中改性的全氟磺酸膜可以在中温、低湿度条件下运行,具有比较好的应用前景。

[0005] 但目前关于高温质子交换膜燃料电池系统的报道较少。由于高温质子交换膜燃料电池的研究主要集中在小电池的研究上,通常小电池的温度控制直接采用电加热棒等控温方式进行,因而不适合大功率高温质子交换膜燃料电池系统使用。其外,关于高温质子交换膜燃料电池的启停车策略的报道就更少,目前这方面的研究还没有引起足够的重视。实际上,高温直接停车在氢空界面作用下碳腐蚀、催化剂聚集加剧,从而有可能导致燃料电池性

能加速下降。在研究过程中我们发现高温直接停车电池性能有明显的下降并多次出现电池重启后开路电压大幅下降以及电池性能极差而无法测量现象。

[0006] 本发明在于克服上述不足,开发高温质子交换膜燃料电池热管理系统流程及启停车策略。

发明内容

[0007] 为了控制高温质子交换膜燃料电池的热管理,使电池处于热平衡状态,稳定的温度下工作。本发明的目的是提供了一种高温电池系统及流程,在热管理方面,提供了开停车的具体优化方案。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种高温质子交换膜燃料电池系统热管理方法,

[0010] 所述燃料电池系统包括电堆或燃料电池、阴极氧化剂进料子系统、阳极燃料循环子系统、以及冷却介质循环子系统;

[0011] 所述冷却介质循环子系统包括循环泵、循环液储箱和换热器,

[0012] 循环泵的入口通过管路与循环液储箱的出口相连,循环泵的出口通过管路与电堆或燃料电池冷却腔入口相连,换热器的高温介质入口通过管路与电堆或燃料电池冷却腔出口相连,换热器的高温介质出口通过管路与循环液储箱相连;在换热器的低温介质入口通入低温介质,低温介质并由低温介质出口流出;

[0013] 所述循环液储箱充有冷却介质作为循环液,所述循环液为沸点高于电堆或燃料电池操作温度、并且具有低粘度、低挥发、不导电特性的液体,所述电堆或燃料电池操作温度为 100-200℃。

[0014] 在电堆或燃料电池或电堆或燃料电池冷却腔出口管路上设置有温度传感器;所述循环液为体积浓度 75-100% 的乙二醇水溶液、硅油、甘油或导热油 (GB/T4016-83)。

[0015] 所述换热器可采用设置于循环液储箱上的散热器替代,此时电堆或燃料电池冷却腔出口相连通过管路与循环液储箱直接相连,在散热器内通入起冷却作用的低温介质。

[0016] 所述换热器或散热器上的低温介质入口管路上设置有电磁阀,电堆或燃料电池正常运行时通过电磁阀控制换热器的工作状态,即当电堆或燃料电池温度高于设定的电堆或燃料电池操作温度时才开启电磁阀向换热器或散热器内通入低温介质给循环液降温,使换热器或散热器发挥冷却作用,当电堆或燃料电池温度低于或等于设定的电堆或燃料电池操作温度时关闭电磁阀。

[0017] 当电堆或燃料电池停车前,开启电磁阀向换热器或散热器内通入低温介质给循环液降温,使换热器或散热器发挥冷却作用,进而给电堆或燃料电池降温,当电堆或燃料电池温度低于或等于 60℃ 后停车。

[0018] 于循环液储箱上设置有加热器,当电堆或燃料电池启动时,加热器加热循环液储箱内的循环液,加热后的循环液通过循环泵进入电池,给电堆或燃料电池加热至操作温度,加速电堆或燃料电池的开启过程。

[0019] 本发明具有如下优点:

[0020] 1、本发明流程简单、操作可靠稳定,具有较好的温度控制稳定性,而且可以适用于停车操作的要求。

[0021] 2、电池启停车的策略、尤其是停车策略有利于延缓电池性能的衰减、维持电池性能的稳定性的。

[0022] 本发明所述的热管理系统管理流程及启停车策略为：启动时，循环液被加热，并通过循环系统进入电池，给电池加热。当温度高于电池操作温度后，散热器中冷却水开启降温；当温度低于电池操作温度时，关闭冷却水，从而维持系统动态热平衡过程，使得电池温度维持在设定的操作温度附件。停车前，两位两通电磁阀开启，冷却水给循环液降温，当电池温度低于 60℃后停车。降温后停车有利于延缓电池性能的衰减、保持燃料电池性能的稳定性的。

附图说明

[0023] 图 1 为高温质子交换膜燃料电池热管理系统流程图；

[0024] 图中热管理系统主要部件为：1 燃料电池、2 温度传感器、3 换热器、4 乙二醇溶液储箱、5 循环泵；系统其它部件包括：6 回流器、7 尾排电磁阀、8 分水器、9 负载，为典型的氢氧质子交换膜燃料电池系统流程。

[0025] 图 2 为高温质子交换膜燃料电池运行曲线；

[0026] 图 3 为高温直接停车燃料电池单池性能衰减曲线；

[0027] 图 4 为降温后停车燃料电池单池性能衰减曲线。

具体实施方式：

[0028] 下面将结合附图对本发明作进一步说明。

[0029] 实施例 1

[0030] 如图 1 所示，为质子交换膜燃料电池热管理系统流程图，热管理系统由温度传感器、换热器、循环液储箱、循环泵、两位两通电磁阀等部件组成。本实施例中采用 10 节、有效面积 276cm² 燃料电池堆，采用纯氢、纯氧为燃料和氧化剂，电池操作温度为 110℃，采用 90%（体积浓度）的乙二醇水溶液作为循环液。本实施例中采用高精度恒温油浴槽（即循环液储箱）并在油浴槽中加装管式散热器（即换热器）作为温控装置。油浴箱集成加热、温度控制及循环等功能，因而比较适合用在试验系统中；而加装的管式换热器主要用于燃料电池运行时废热的散除以及停车前燃料电池的降温操作，该温度控制结合两位两通电磁阀实现。

[0031] 本实施例中热管理系统启停车及运行策略为：

[0032] 启动时，恒温油浴槽电加热乙二醇水溶液，通过恒温油浴槽循环泵进入电池，给电池加热至 110℃。

[0033] 当温度高于 110℃后，两位两通电磁阀控制冷却水开启，散除电池电化学反应废热；当温度低于 110℃时，关闭冷却水；从而维持系统动态热平衡过程，使得电池温度维持在 110℃附件。

[0034] 停车前，两位两通电磁阀开启，冷却水给乙二醇水溶液降温，当电池温度低于 60℃后停车。

[0035] 图 2 为高温质子膜燃料电池系统运行曲线图，电池操作条件为：反应气为纯氢纯氧，电流为 81A、操作压力为 0.3MPa，操作温度为 110℃。每天运行时间大约 5-6h，共计运行

4 天。从图中可以看出,整个累积 24h 运行期间,温度波动 $110^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,燃料电池温度控制稳定较好。从燃料电池性能看,燃料电池在这短时间的测试中,性能表现出较好的稳定性,没有明显的衰减。

[0036] 实施例 2 :

[0037] 本实施例中分别采用单节、有效面积 276cm^2 燃料电池进行不同停车策略对比测试,同样采用上述燃料电池试验系统,电池操作条件为:反应气为纯氢 / 氧气,相对湿度为 59%、操作压力为 0.2MPa,操作温度为 110°C 。停车策略如下:

[0038] S1:在电池在 138A 恒流放电时,直接断开负载,高温停车,待电池内压力降为常压后,N2 吹扫电池 5min。

[0039] S2:在电池在 138A 恒流放电时,打开两位两通电磁阀开启,冷却水给乙二醇水溶液降温,逐步电池操作温度,待电池至 60°C ,断开负载,停车。待电池压力降为常压后,N2 吹扫电池 5min。

[0040] 执行上述操作 1 次后,测试燃料电池高温条件的极化曲线(如图 3、4 所示),从两者比较可以看出,直接停车操作仅一次后,燃料电池性能有明显衰减;而降温后停车操作,燃料电池性能没有衰减。可见,降温后停车操作可有效延缓燃料电池性能衰减,保持燃料电池性能的稳定性。

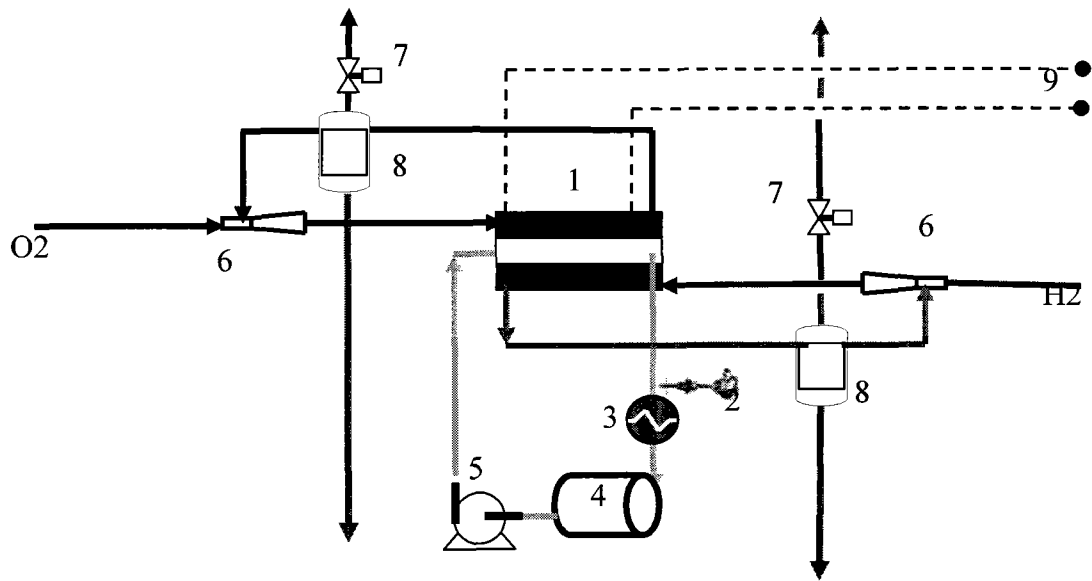


图 1

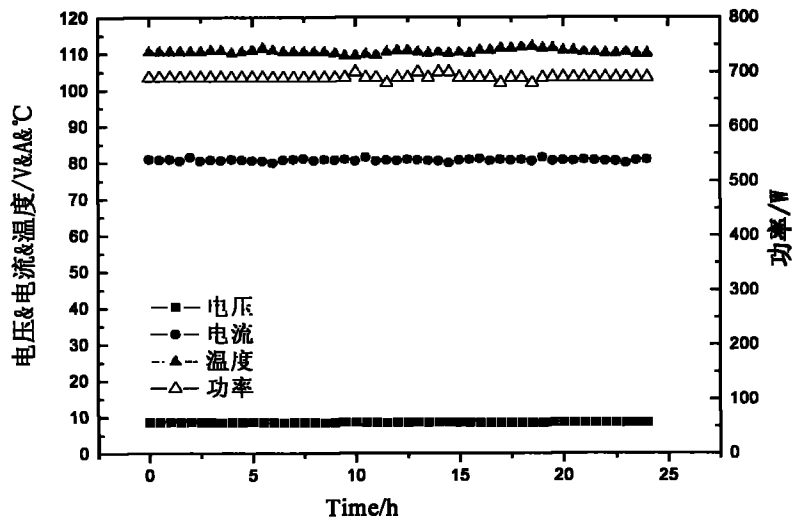


图 2

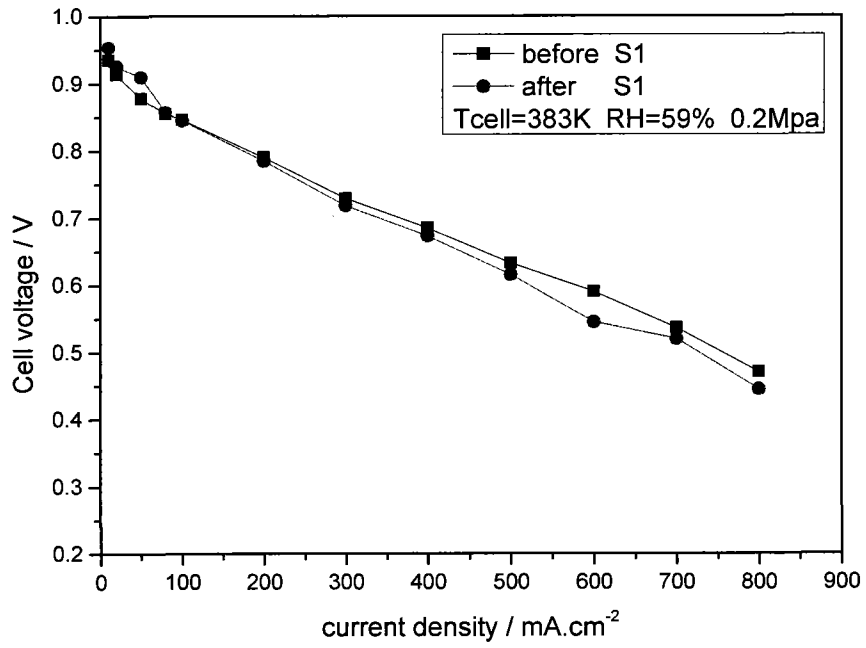


图 3

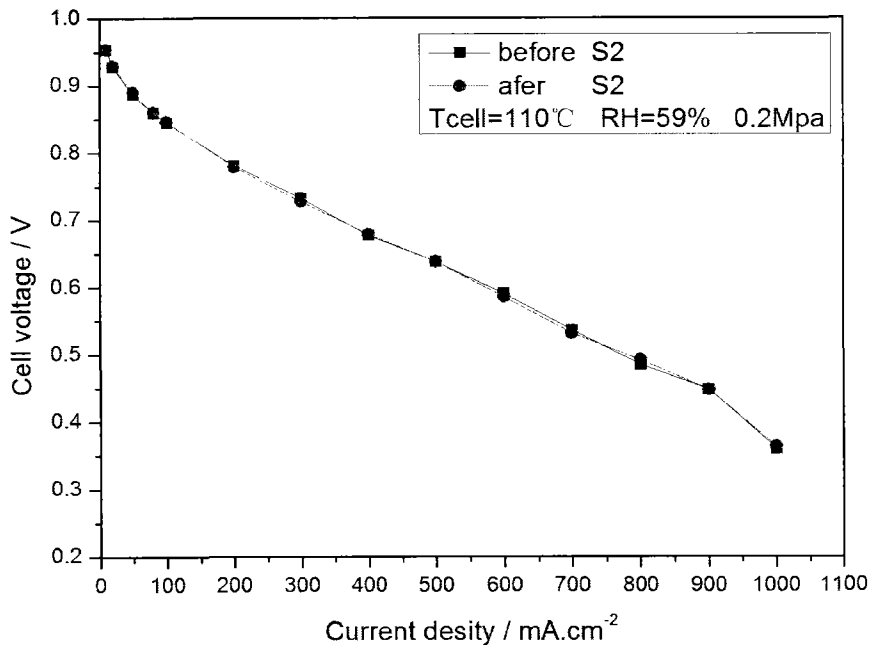


图 4