

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ И ОТКРЫТЫМ КАТОДОМ

© 2021 г. А. И. Родыгин^{a, d, *}, А. П. Мельников^{a, b, c, d, **}, К. Г. Ивашкин^d, А. В. Сивак^d,
А. М. Кашин^{c, d}, Д. А. Иванов^{a, b, c}

^aМосковский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^cИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

^dООО “Инэнерджи”, Москва, Россия

*e-mail: rodyginAI@yandex.ru

**e-mail: melnikov.al.pe@gmail.ru

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 11.04.2021 г.

Принята к публикации 11.04.2021 г.

Разработка эффективных алгоритмов управления и конструкций батарей топливных элементов с протонообменной мембраной для эксплуатации при различных внешних климатических условиях является ключевой задачей, требующей решения при широком распространении и внедрении данной технологии. Для северных регионов особенно остро встает вопрос обеспечения процедуры быстрого пуска таких батарей при отрицательных температурах без каких-либо повреждений ключевых компонентов. В настоящей работе были изучены особенности низкотемпературной эксплуатации и предложен эффективный алгоритм низкотемпературного запуска малоомощной портативной батареи топливных элементов с протонообменной мембраной (до 100 Вт) с открытым катодом и активным воздушным охлаждением.

Ключевые слова: PEMFC с открытым катодом, активное воздушное охлаждение, процедура холодного старта

DOI: 10.31857/S0424857021090073

ВВЕДЕНИЕ

Технология топливных элементов с протонообменной мембраной (proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC) одна из наиболее эффективных для использования в гибридных электромобилях, а также в системах резервного или первичного электропитания [1]. Одной из проблем, ограничивающих ее коммерческое использование, является разработка эффективных алгоритмов управления и конструкции батареи топливных элементов (БТЭ) для обеспечения процедуры быстрого пуска при отрицательных температурах (или “холодный старт”) без каких-либо повреждений ее ключевых компонентов [2–4].

В случае БТЭ с жидкостным охлаждением возможно использовать различные процедуры холодного старта: внешний постоянный нагрев батареи или теплоносителя, продувка электродов мембранно-электродных блоков (МЭБ) нагретым воздухом, настройка параметров подводимых газов и т.д. [3, 5–7]. Тем не менее, целесооб-

разно разрабатывать подобные системы мощностью от 3 кВт и выше; с другой стороны, БТЭ с открытым катодом и активным воздушным охлаждением достаточно эффективны для использования в силовых модулях мощностью от 10 до 3000 Вт, однако обладают рядом ограничений на возможные процедуры холодного старта.

Данная работа сосредоточена на комплексном тестировании батареи PEMFC с открытым катодом и активным воздушным охлаждением мощностью 100 Вт после подбора и изучения ключевых применяемых материалов и разработке эффективного алгоритма ее низкотемпературного запуска.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Паста с вязкостью 10 мПа с на основе электрокатализатора Pt/C (50 : 50 мас. %, Инэнерджи, Россия) и иономера Nafion[™] D-1021 была нанесена на листы газодиффузионных слоев (ГДС,

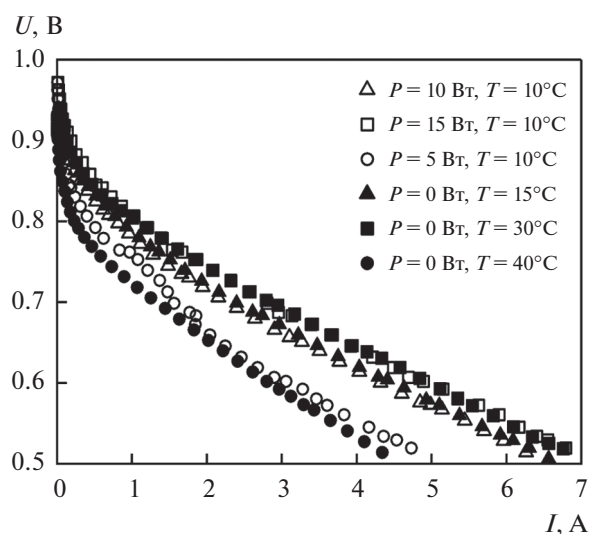


Рис. 1. ВАХ низкотемпературной батареи топливных элементов при различных температурах окружающего воздуха и отключенном нагревательном элементе, а также при фиксированной температуре окружающего воздуха 10°C и различных мощностях нагревательных элементов.

Freudenberg, H23C3) с использованием автоматической установки для трафаретной печати. Результирующая загрузка по Pt составляла 0.15 и 0.4 мг см⁻² на аноде и катоде, соответственно. МЭБ с активной областью 13 см² были получены с использованием процедуры горячего прессования электродов и мембраны (Nafiontm NR-211) при температуре 130°C и давлении 80 кг см⁻² в течение 3 мин.

С помощью полностью автоматизированного робота-манипулятора на поверхность графитовых биполярных пластин толщиной 2.8 мм (Инэнерджи, Россия) наносился однокомпонентный нейтральный силиконовый герметик 1042-Е (Силагерм, Россия). Для активного воздушного охлаждения БТЭ из 20 МЭБ использовался вентилятор SanAce (11 Вт, 12 В).

Для климатических испытаний использовалась климатическая камера (Shanghai Zundar Technology). Исследуемый интервал температур составлял -40...+40°C без контроля относительной влажности воздуха. Для регулируемой нагрузки БТЭ и регистрации снимаемых параметров использовалась система тестирования батарей топливных элементов МПНх40 (Инэнерджи, Россия). Для измерения температур в воздушные каналы БТЭ при сборке были установлены 9 терморезисторов (10 кОм, Murata). Внешний нагрев осуществлялся при помощи торцевых электрических нагревательных пластин с регистрацией параметров тока и напряжения блока питания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отсутствие повреждений мембраны МЭБ в процессе замерзания напрямую зависит от содержания и состояния воды в ее порах, и, следовательно, от оптимального управления водным балансом в процессе работы и при процедуре консервации [8]. Кроме того, замерзание воды в каталитическом слое и ГДС МЭБ приводит к разрушению данных слоев и блокировке пор, что в свою очередь препятствует доступу газообразных реагентов. Таким образом, необходимо максимально удалить воду из функциональных слоев МЭБ после прекращения работы БТЭ, чему может способствовать использование соответствующих материалов МЭБ (ГДС с гидрофобной обработкой и каталитический слой с оптимизированным содержанием иономера и специальным углеродным носителем и т.д.) [9, 10]. Биполярные пластины с нанесенным гидрофобным покрытием также помогают организовать эффективный отвод воды при продувке анодной области батареи [11]. Стоит также отметить, что в данной работе для герметизации БТЭ был выбран нейтральный однокомпонентный силиконовый герметик, температура стеклования (T_g) которого близка к -40°C, что делает его весьма многообещающим кандидатом для использования в низкотемпературных PEMFC [12].

Для собранной БТЭ были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) при различных температурах окружающего воздуха. Из результатов, представленных на рис. 1, можно заключить, что оптимальная температура в воздушном канале соответствует 30°C.

Для эксплуатации БТЭ при температурах ниже комнатной были подобраны мощности торцевых нагревательных элементов, обеспечивающие ВАХ, максимально близкие к оптимальным, представленным на рис. 1. На рис. 2 показано, что ВАХ при 30 и 10°C окружающего воздуха возможно получить фактически идентичными при использовании во втором случае торцевого нагревателя, работающего при $U = 12.0$ В и $I = 0.83$ А. В проведенных экспериментах были подобраны значения используемой мощности вентилятора для наиболее эффективного отвода воды из реакционной зоны БТЭ и достижения максимальных мощностных характеристик. Несмотря на идентичность температурного поведения батареи, энергозатраты вентилятора при пониженной температуре были на 20% меньше.

Разработанная конструкция БТЭ и использование соответствующих материалов МЭБ позволили равномерно осуществлять нагрев всей батареи от торцевых нагревателей. Рисунок 3 демонстрирует температурные градиенты БТЭ во время работы при температуре окружающего воздуха 10°C без использования подогрева (а), а также в

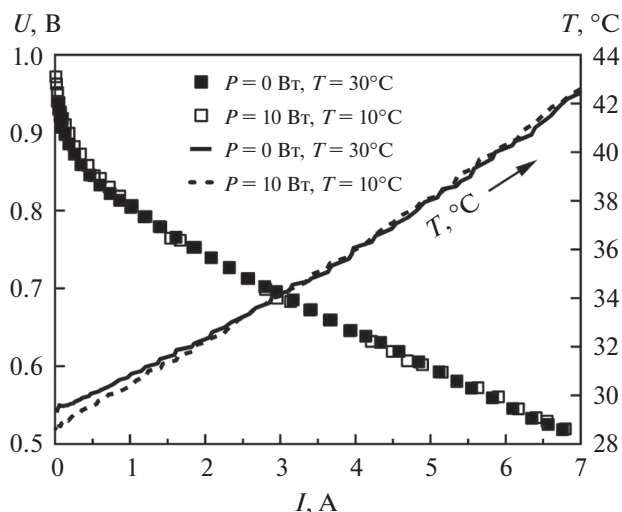


Рис. 2. ВАХ БТЭ, полученные при: 30°C окружающего воздуха, 10°C окружающего воздуха с использованием торцевых нагревателей.

режиме нагрева от торцевых нагревателей при той же температуре (б).

Установлено, что регистрируемые температурные градиенты более 4°C критичны для исследуемой БТЭ, с точки зрения разных эффективных способностей к электрохимической реакции от-

дельно взятых МЭБ. На основе полученных результатов предлагается следующий алгоритм запуска/остановки БТЭ при эксплуатации ниже 0°C. Непосредственно после снятия нагрузки анодные и катодные каналы БТЭ продувались рабочими газами в течение 5 мин, после чего медленно прекращалась подача водорода и производилась разрядка напряжения холостого хода БТЭ через резистор, с поддержанием $I \leq 0.01$ А и включенным вентилятором для отведения воды с катода МЭБ. После подготовки проводилась заморозка образца БТЭ в климатической камере при температуре -40°C в течение 12 ч с последующим разогревом при максимальной мощности нагревателей с предотвращением возможности локального перегрева участка контактов нагревателей и образца выше температуры 90°C. После равномерного прогрева образца выше +5°C начиналась подача водорода до достижения напряжения холостого хода и наращивался ток нагрузки со скоростью до 0.05 А/с. На рис. 4 представлены ВАХ, полученные: 1) при температуре окружающего воздуха 30°C, 2) при температуре окружающей среды в -40°C. Важно отметить, что подобрать параметры нагрева и вентилятора для достижения абсолютно идентичных ВАХ оказалось практически невозможным. Предполагается, что это связано с возрастающим градиентом температур между

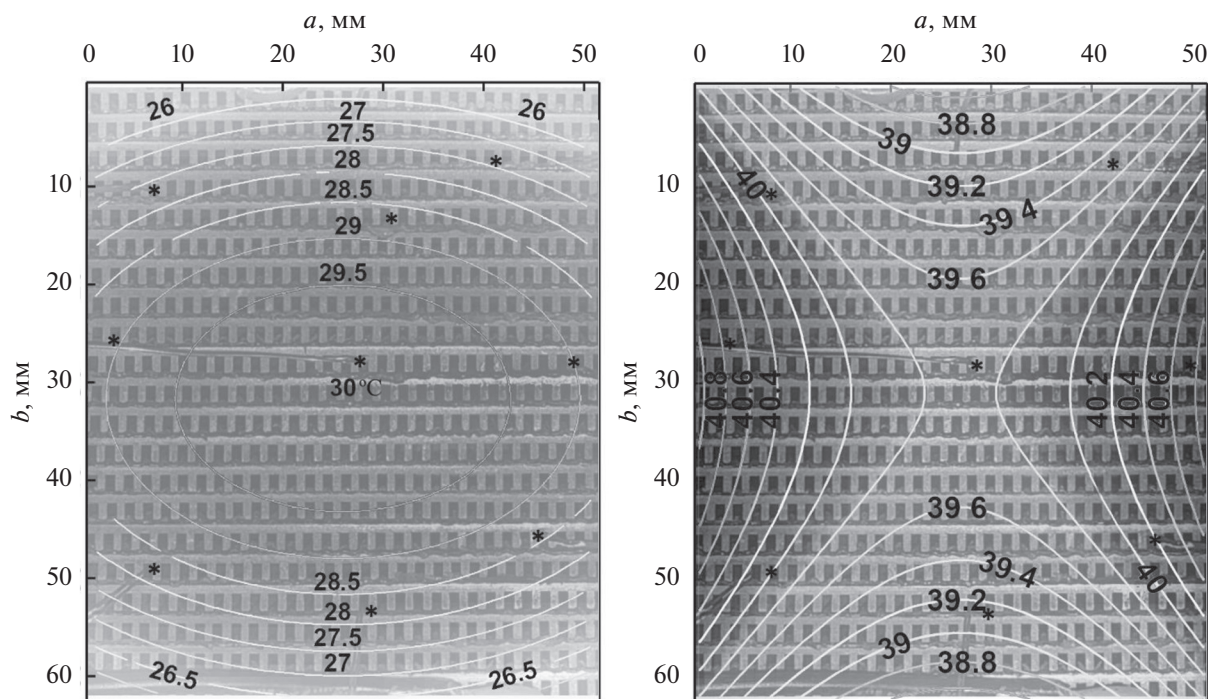


Рис. 3. Температурные градиенты, наблюдаемые внутри батареи топливных элементов при температуре 10°C: (а) без дополнительного нагрева, (б) при использовании нагрева от торцевых нагревателей батареи мощностью 10 Вт. Данные были получены путем двухмерной интерполяции показаний 9 терморезисторов, расположенных в воздушных каналах БТЭ, отмеченных знаком (*).

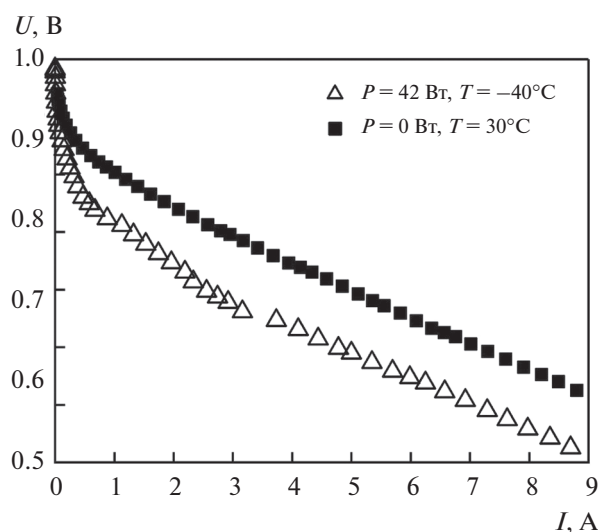


Рис. 4. ВАХ, полученные: (1) при температуре окружающего воздуха 30°C, (2) после достижения равновесия в 30°C внутри БТЭ при температуре окружающей среды в -40°C.

отдельными частями батареи топливных элементов, особенно в плоскости каждого из МЭБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе был собран образец батареи топливных элементов с протонообменной мембраной с открытым катодом и активным воздушным охлаждением с использованием материалов, пригодных для эксплуатации при отрицательных температурах. Показана теоретическая возможность и продемонстрирован практический способ консервации, последующего запуска и работы образца в условиях отрицательных температур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 05.605.21.0188 от 3 декабря 2019 г. (RFMEFI60519X0188)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E4TECH, Fuel cell industry review, 2017.
2. Steele, B. and Heinzel, A., Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, vol. 414, p. 345.
3. Jiang, W., Song, K., Zheng, B., Xu, Y., and Fang, R., Study on Fast Cold Start-Up Method of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Based on Electric Heating Technology, *Energies*, 2020, vol. 13, no. 17, p. 4456.
4. Bin Mohamad, A., A Review of Experiments on Cold Start of PEM Fuel Cells, *Appl. Mech. Mater.*, 2013, vol. 315, p. 851.
5. Tajiri, K., Tabuchi, Y., and Wang, C.-Y., Isothermal Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 2, p. 147.
6. Bégot, S., Harel, F., and Kauffmann, J.M., Design and Validation of a 2 kW-Fuel Cell Test Bench for Subfreezing Studies, *Fuel Cells*, 2008, vol. 8, no. 2, p. 138.
7. U.S. DOE. *Progress Report for Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies Program*, 2002.
8. Wan, Z., Chang, H., Shu, S., Wang, Y., and Tang, H., A Review on Cold Start of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energies*, 2014, vol. 7, no. 5, p. 3179.
9. Gupta, M., Zhu, X., Melnikov, A.P., Mugtasimova, K.R., Maryasevskaya, A.V., and Ivanov, D.A., Sulfonated Polyimide-Silica Composite Membranes: Preparation, Morphology and Proton Conductivity, *Nanotechnol. Russ.*, 2020, vol. 15, no. 11-12, p. 778.
10. Amamou, A., Boulon, L., Kelouwani, S., Agbossou, K., and Sicard, P., Thermal management strategies for cold start of automotive PEMFC, *Vehicle Power Propuls. Conf.*, 2015, p. 1.
11. Song, Y., Zhang, C., Ling, C.-Y., Han, M., Yong, R.-Y., Sun, D., and Chen, J., Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, vol. 45, no. 54, p. 29832.
12. Töpler, J. and Lehmann, J., *Hydrogen and Fuel Cell*, 2016, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016. 125 p.