

2021-12-28

## Effect of Glycol Based Coolant Pollution on PEM Fuel Cells Stack and Recovery Measures

Cong-Yi Zhu

Shanghai Shenli Technology Co., Ltd., Shanghai 201401, China; zhucy@sl-power.com

Xiao-Hui Li

Quan-Quan Gan

---

### Recommended Citation

Cong-Yi Zhu, Xiao-Hui Li, Quan-Quan Gan. Effect of Glycol Based Coolant Pollution on PEM Fuel Cells Stack and Recovery Measures[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(6): 698-704.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210106

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss6/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

【Article】

DOI: 10.13208/j.electrochem.210106

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 乙二醇基冷却液污染对质子交换膜燃料电池电堆的影响及恢复措施

朱从懿\*, 李笑晖, 甘全全

(上海神力科技有限公司, 上海 201401)

**摘要:** 冷却液作为燃料电池冷却系统的热传导介质, 对于燃料电池电堆的热管理非常重要。在实际应用中经常会发生冷却液泄漏进入电堆内部的情况。本文通过模拟燃料电池发动机正常工作过程中冷却液泄漏的不同情况, 研究了乙二醇基冷却液泄漏污染对燃料电池电堆的性能影响。针对阴极侧乙二醇基冷却液污染后难以恢复的问题, 本文提出了一种冷却液污染的恢复策略。整个污染恢复策略分为污染物氧化和污染物冲洗两个阶段, 通过对比冷却液污染前和污染恢复后的性能, 证实了这种冷却液污染恢复策略的有效性。

**关键词:** 燃料电池电堆; 乙二醇污染; 恢复策略; 污染物氧化和冲洗

## 1 引言

燃料电池作为一种新型能量转换装置, 可以将氢气中的化学能经电化学反应直接转变为电能, 能量转化效率大约为 50%, 剩余的能量将以热量的形式散失。燃料电池的废热散失主要有三种形式: 辐射散热、汽化散热和冷却循环散热, 其中冷却循环散热约占总散热量的 90% 左右。为了保证燃料电池在最佳温度 (50 °C ~ 90 °C) 下工作, 必须使用冷却循环散热系统 (也称热管理系统, 如图 1 所示) 将多余的废热排出<sup>[1]</sup>。冷却液在热管理系统中循环, 冷却液通过燃料电池电堆的冷却液流道流经每一节单电池, 将电堆中的热量带到散热器处, 由散热器散出。对于燃料电池发动机而言, 热管理对于燃料电池电堆的性能、寿命和运行安全至关重要。冷却液作为冷却系统的热传导介质, 既需要有较高的比热容以带走更多的热量, 又需要有较低冰点温度来防止冷却液在低温下的结冰行为。目前, 在燃料电池热管理系统中以乙二醇-水型冷却液最为常用。

在燃料电池电堆中阴阳极反应气体流道和冷却液流道是相互隔离, 独立工作的<sup>[2]</sup>。但是在实际应用中经常会发生燃料电池电堆或系统零部件故障 (如双极板裂纹、歧管或中冷器破裂、电堆密封结构失效等), 导致冷却液由冷却循环系统进入燃料电池电堆反应区域, 污染燃料电池内的膜电极和双极板, 并最终导致燃料电池输出性能下降甚至无法使用<sup>[4-6]</sup>。如果燃料电池双极板上存在裂纹且未及时更换, 将导致冷却液持续泄漏且泄漏点位于膜电极附近, 这将增加乙二醇污染的复杂性和严重性。由于零部件故障位置的随机性, 冷却液泄漏位置具有一定不确定性, 可能发生在某几节或所有节单电池的阴极侧或阳极侧, 甚至阴极和阳极侧同时存在。一般来说, 乙二醇基冷却液进入燃料电池反应区将与催化剂中 Pt 活性位点发生反应, 降低催化剂的反应活性; 同时乙二醇也将吸附在催化层碳载体和气体扩散层上或者与质子交换膜和催化层中的 Nafion 离聚物反应, 影响质子交换膜的整体稳定性和质子传导性、膜电极内部水气

引用格式: Zhu C Y, Li X H, Gan Q Q. Effect of glycol based coolant pollution on PEM fuel cells stack and recovery measures. *J. Electrochem.*, 2021, 27(6): 698-704.

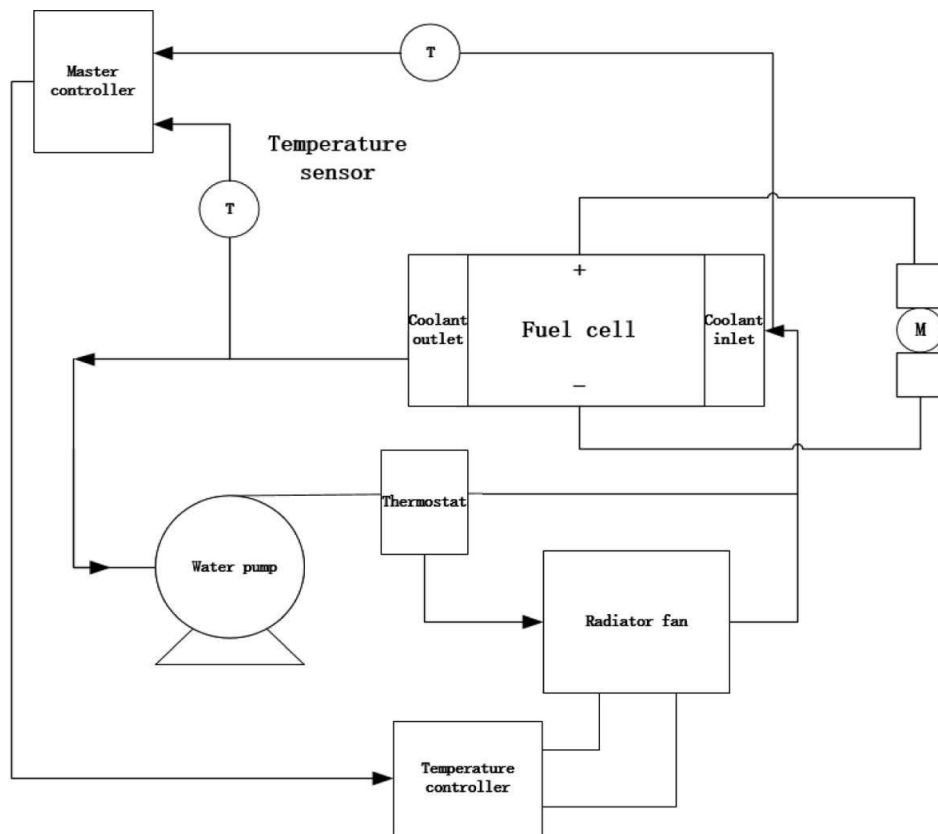


图1 PEMFC 发动机热管理系统结构图

Figure 1 Structure diagram of thermal management system for PEMFC engine

传输能力、膜电极和双极板的亲疏水性<sup>[9,10]</sup>。冷却液污染对燃料电池电堆的影响主要表现为开路电压(OCV)性能输出剧烈降低、单片电压一致性下降等,严重影响燃料电池发动机的正常使用。因此,研究乙二醇基冷却液泄漏对燃料电池电堆性能的影响及污染缓解措施对于提高电堆寿命和降低维修成本具有非常重要的意义。

本课题研究使用一台30 kW燃料电池电堆,为模拟燃料电池发动机正常工作过程中冷却液泄漏的不同情况,将乙二醇基冷却液分别涂覆在膜电极的阴极侧和阳极侧气体扩散层上,以及在阴极侧和阳极侧气体扩散层同时涂覆,研究了乙二醇基冷却液泄漏污染对电堆输出性能的影响,并针对阴极侧冷却液污染难以修复的问题,提出了一种冷却液污染的恢复方法。

## 2 实验

本研究的实验对象为上海神力科技有限公司研发自制的30 kW燃料电池电堆,双极板材质为高疏水、低电阻率的石墨材料,阴阳极反应气体流道

及冷却液流道均为平行直流道。电堆中采用的膜电极活性面积为300 cm<sup>2</sup>,由质子交换膜、催化层、气体扩散层组成,其中气体扩散层还包括具有一定疏水性的微孔层和支撑层。采用加拿大Greenlight公司生产的G600系列测试台对电堆进行测试。实验所用乙二醇基冷却液为戴纳林LC乙二醇系列热传导流体。

为了模拟冷却液不同泄漏情况对电堆的影响,实验中在电堆不同位置涂覆乙二醇基冷却液的情况见表1。为保证乙二醇基冷却液均匀涂敷在膜电极上,先将一张面积与膜电极气体扩散层面积相同的无纺布放在膜电极的阴极和/或阳极气体扩散层上,然后将10 mL的戴纳林LC乙二醇系列冷却液均匀涂敷在无纺布上,静置过夜后去掉无纺布,将涂敷有冷却液的膜电极重新组装进30 kW燃料电池电堆的相应单节电池位置。

在30 kW电堆中随机抽选5节单电池(第9、25、50、130、150节),在这5节单电池中膜电极的阴极或/和阳极侧的气体扩散层上均匀涂覆10 mL的乙

表1 燃料电池电堆中乙二醇基冷却液涂覆情况  
Table 1 Coating of glycol based coolant in fuel cell stack

single cell number	anode side	cathode side
9	/	coated with 10 mL
25	coated with 10 mL	/
50	coated with 10 mL	coated with 10 mL
130	coated with 10 mL	/
150	/	coated with 10 mL

乙二醇基冷却液，以模拟当双极板存在裂纹时冷却液泄漏进入电堆内部的情况。由于电堆组装时膜电极上预涂的冷却液可能浸入甚至阻塞气体通道，影响反应气体进入反应区，造成电堆单节电池电压过低甚至反极，故将测试台保护电压设置为-0.2 V。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 乙二醇基冷却液对燃料电池性能的影响

为了对比冷却液污染对电堆性能的影响，在模拟冷却液污染测试前将该30 kW燃料电池电堆先进行活化以达到电堆最佳工作状态。如图2所示，经过充分活化后电堆平均开路电压(OCV)和未经冷却液污染的5节单电池的OCV均在0.95 V以上，且在加载至87 A的过程中最低电压> 0.7 V，最终5节单电池电压与电堆平均单片电压一致性良好。

涂覆冷却液的膜电极重新装堆测试，以验证冷却液污染对单电池性能的影响。如图2所示，当电堆处于开路状态时电堆平均单节电池OCV约

为0.97 V，而经过冷却液涂覆处理的膜电极所在单电池的OCV均在0.8 V以下。根据Butler-Volmer方程<sup>[1]</sup>，氢/空气燃料电池的OCV近似为：

$$E_{\text{cell,OCV}} = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i_{\text{loss}}}{i_0} \right)$$

式中， $E_r$ 为可逆电位或平衡电位； $\alpha$ 为转移系数； $i_0$ 为有效交换电流密度； $i_{\text{loss}}$ 为燃料渗透和内部电流引起的电流损耗之和；由图2和4可知，第9、25、50、130、150节受防冻液污染前及污染修复后的OCV和输出性能基本无差异，说明由燃料渗透和内部电流引起的电流损耗未发生明显变化；同时OCV测试条件及 $E_r$ 、 $\alpha$ 未发生变化，可推测受冷却液污染后膜电极OCV下降的原因是由膜电极中有效交换电流密度 $i_0$ 降低导致。

同时，在给定实际单位催化剂表面积上的参考交换电流密度(在参考温度和压力下)，则在任何温度和压力下，有效的交换电流密度 $i_0$ 可由下式给出<sup>[1]</sup>：

$$i_0 = i_0^{\text{ref}} \alpha_c L_c \left( \frac{P^r}{P_r^{\text{ref}}} \right)^\gamma \exp \left[ -\frac{E_c}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{ref}}} \right) \right]$$

式中， $i_0^{\text{ref}}$ 为单位催化剂表面积上的参考交换电流密度； $\alpha_c$ 为催化剂比表面积； $L_c$ 为催化剂担量； $P^r$ 为反应物局部压力(kPa)； $\gamma$ 为压力相关系数(0.5~1.0)； $E_c$ 为活化能，铂氧化还原的活化能为66 kJ<sup>-1</sup>； $R$ 为气体常数，8.314 mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>； $T$ 为温度(K)； $T_{\text{ref}}$ 为参考温度，298.15 K；式中 $\alpha_c L_c$ 的乘积定义为电极表面粗糙度，是指单位电极几何面积(cm<sup>2</sup>)上的催化剂表面积(cm<sup>2</sup>)。由于测试条件未发生变化，因此可以认为膜电极中有效交换电流密度 $i_0$ 降低是由 $\alpha_c L_c$ 降低造成的，也就是说乙二醇基冷却液污染主要造成膜电极中Pt电极活性和表面粗糙度降低。

如图3所示，当开始加载电流时，受冷却液污

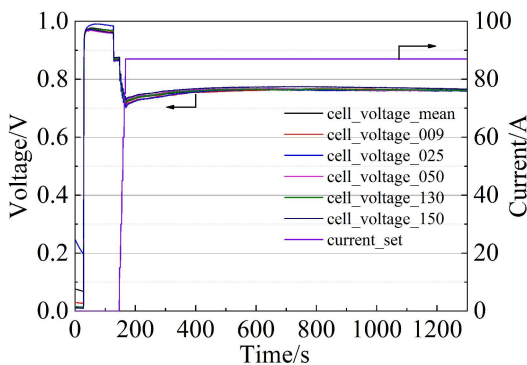


图2 冷却液污染前电堆性能曲线(网络版彩图)  
Figure 2 Fuel cell stack performance curves before coolant contamination (color on line)

染的第9、25、50、130、150节单电池电压均迅速下降,第50节单电池电压甚至低至0 V以下,说明膜电极阳极侧和阴极侧受到冷却液污染均会对燃料电池输出性能产生影响。当对燃料电池电堆施加一定电流(15 A和58 A)时,阳极侧冷却液污染的单电池性能优于阴极侧和阴阳极两侧同时污染的单电池。在15 A和58 A电流下共运行35 min后,阳极侧冷却液污染的单电池电压基本恢复正常。由图3可知,冷却液污染对单电池的阴极侧和阳极侧的影响是不同的:当冷却液污染发生在单电池的阴极和阳极时对性能影响最大,单电池性能严重下降,甚至发生反极现象;当冷却液污染仅发生在单电池的阳极时对性能影响最小,且随着电流加载性能可以逐渐得到恢复;当冷却液污染发生在单电池的阴极时对性能影响较大,且性能不容易恢复,因此需要针对电池阴极侧冷却液污染的恢复方法做进一步的讨论。

### 3.2 乙二醇基冷却液污染恢复过程

阴极侧冷却液污染的恢复策略如表2所示。具体为:设置电堆温度为65 °C,气体相对湿度为80% RH(relative humidity, RH),让电堆在87 A电流和开路状态(短时间)下交替运行。在此过程中,受到污染的单电池电压逐渐上升,直至所有阴极侧受到冷却液污染的单电池电压与电堆平均单节电池电压接近相等,即可认为冷却液污染物氧化结束。随后增加电堆电流,当受到污染的单电池电压与电堆平均单节电池电压再次接近相等时,认为污染物冲洗结束。整个污染恢复过程耗时约2 h左右。

整个阴极侧冷却液污染恢复策略分为两个阶

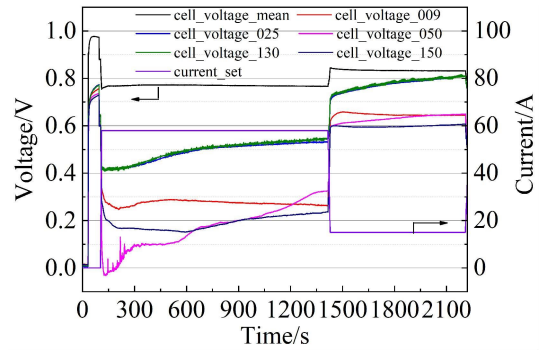


图3 冷却液污染对电池性能的影响 (网络版彩图)

Figure 3 Effect of coolant contamination on fuel cell performance (color on line)

段:第一阶段为污染物氧化阶段,电堆在87 A电流和开路状态交替进行,主要目的是让电堆处于高湿度(80%RH)和高电势(> 0.5 V)状态,在高电势下乙二醇基冷却液将被氧化,且较高湿度下可以减轻冷却液对质子交换膜的影响。如图4所示,为冷却液污染后电堆第一阶段性能恢复的部分过程,随着电堆在87 A和开路状态交替运行,第9、50、150节单电池电压逐渐缓慢上升,经历3次电流变化循环后阴极侧受冷却液污染的第9、50和150节单电池电压分别增加65 mV、47 mV和69 mV。继续增加电流变化的循环次数,最终第9、50和150节单电池电压与电堆平均单节电池电压接近相等时停止第一阶段的电流循环过程。在图5中,可以看出经历第一阶段性能恢复后阴极侧受冷却液污染的三节单电池开路电压全部恢复至0.95 V以上。将加载电流增加至373 A后,相比电堆平均单节电池

表2 冷却液污染恢复策略

Table 2 Recovery strategy of coolant contamination

number	current/A	time/s	other
1	0	5	
2	87	> 90	
3	0	5	Stage 1: oxidation of pollutants;
4	87	> 90	Slope of current plus and down load 2 A·s <sup>-1</sup>
5	.....	.....	
6	0	5	
7	373	800	Stage 2: contaminant flushing
8	230	2200	Slope of current plus and down load 2 A·s <sup>-1</sup>

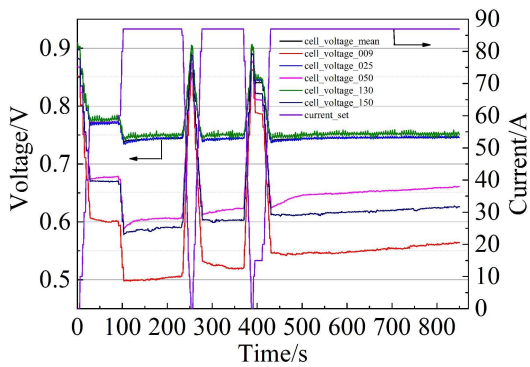


图4 冷却液污染后电池第一阶段性能恢复曲线(部分)(网络版彩图)

Figure 4 First stage performance recovery curves of fuel cell after coolant contamination (part) (color on line)

电压,冷却液泄漏污染的三种状态所涉及的5节单电池电压均有不同程度的下降,其中以阴极侧冷却液污染的单电池性能下降最严重。说明在污染恢复的第一阶段冷却液污染物被氧化,Pt基催化剂的催化活性和表面粗糙度得以恢复,但乙二醇的氧化分解产物仍然存在膜电极内,在高电流下仍会对单电池的水气传输造成影响。第二阶段为污染物冲洗阶段,将电堆在373 A和230 A电流下长时间运行,主要目的为让燃料电池电堆处于高湿度(80%RH)、高气体流量和高产水(高电流下电堆需求气体流量大,电化学反应产水多)的状态,以排出在第一恢复阶段中被氧化冷却液的分解产物,清洁被污染的膜电极和双极板,使受污染的单电池处于一个较好的状态<sup>[12]</sup>。如图4所示,在230 A下

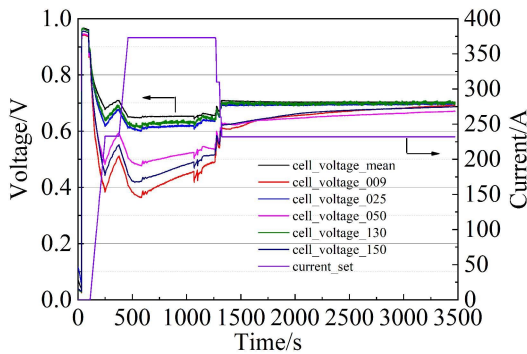


图5 冷却液污染后电堆第二阶段性能恢复曲线(网络版彩图)

Figure 5 Second stage performance recovery curves of fuel cell after coolant contamination (color on line)

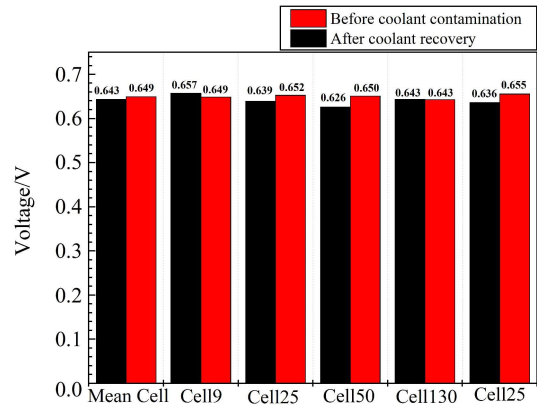


图6 冷却液污染前和恢复后极化性能对比(网络版彩图)

Figure 6 Comparison of polarization performance before and after coolant contamination (color on line)

运行约37 min后三种冷却液污染状态的单电池电压均与电堆平均单节电池电压接近相等,停止第二阶段的污染物冲洗过程。

### 3.3 乙二醇基冷却液污染恢复后性能对比

经过上述两个阶段的性能恢复后,对该30 kW燃料电池电堆进行极化测试,发现受冷却液污染的5节单电池电压与电堆其他单节电池电压一致性良好。如图6所示,为冷却液污染前及冷却液污染恢复后电堆极化测试中在373 A电流下的性能,可以看出发生冷却液污染的5节单电池经过冷却液氧化和污染物冲洗阶段的修复后单电池性能基本恢复到污染前水平,第9节单电池性能甚至比冷却液污染前性能增加了8 mV,证实了上述冷却液污染恢复方法是一种行之有效的污染恢复策略。

## 4 结 论

本文通过研究乙二醇基冷却液污染对燃料电池电堆性能的影响,发现被乙二醇基冷却液污染的单电池开路电压全部下降到0.8 V以下,同时还发现阳极侧冷却液污染对电池性能影响较小,且随着电流加载电池性能可以逐渐得到恢复;阳极侧和阴极侧同时遭受冷却液污染时对电池性能影响最大,甚至引起反极现象;阴极侧冷却液污染对性能造成的影响不容易恢复。针对阴极侧乙二醇基冷却液污染问题,本文提出了一种污染恢复策略:第一阶段中,在高湿度和高电势状态下冷却液污染物被氧化,Pt基催化剂的催化活性得以恢复;第二阶段中,在高湿度、高气体流量和高产水状态



下膜电极和双极板得到清洁和冲刷,氧化后的污染物被排出。最终通过对比冷却液污染前和恢复后的单电池性能,证明了经历冷却液污染的单电池性能得到恢复。本文提到的这种恢复策略,有效解决了冷却液污染导致的电堆性能下降问题,经过污染恢复后的燃料电池电堆可以正常使用,大大节省了电堆维修过程中材料更换和电堆拆解的时间和成本。

### 参考文献(References):

- [1] Tong X X(佟向旭), Wang C(王成). Research on cooling system of hydrogen fuel cell vehicle[J]. World Auto. (世界汽车), 2019, 16: 29.
- [2] Hou X J(侯现军), Gui W G(桂文刚), Jin X(金雪). Study on thermal management for proton exchange membrane fuel cell engine[J]. Auto. Tech.(汽车技术), 2009, 1: 16-19.
- [3] Kang S, Min K, Mueller F, Brouwer J. Configuration effects of air, fuel, and coolant inlets on the performance of a proton exchange membrane fuel cell for automotive applications[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2009, 34(16): 6749-6764.
- [4] Lima R, Paganin V, Iwasita T, Vielstich W. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation[J]. Electrochim. Acta, 2003, 49(1): 85-91.
- [5] Fumihiko Kosaka Y O, Junichiro O. Electrochemical performance for the electro-oxidation of ethylene glycol on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperature[J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(27): 10093-10100.
- [6] Wang H, Jusys Z, Behm R J. Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C2 oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study[J]. Electrochim. Acta, 2009, 5(26): 6484-6498.
- [7] Garsany Y, Dutta S, Swider-Lyons K E. Effect of glycol-based coolants on the suppression and recovery of platinum fuel cell electrocatalysts[J]. J. Power Sources, 2012, 216: 515-525.
- [8] Qi J, Zhai Y, Jean S. Effects of ethylene glycol and caprolactam on the ORR and HOR performances of Pt/C catalysts[J]. J. Electrochem. Soc., 2016, 14(163): F1618-F1626.
- [9] O'Leary K A, Lakshmanan B, St-Pierre J. Impact of ethylene glycol contamination on proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. ECS Meet. Abstr., 2012, MA2012-011101.
- [10] Xu Y H, Han L J. Comprehensive understanding of electro-oxidation of ethylene glycol[J]. Int. J. Hydrog. Energy, 2014, 39(14): 7278-7290.
- [11] Barbir F, PEM fuel cell: theory and practice[M]. USA: Elsevier Science, 2012.
- [12] Ban D L(班达里), La S N(拉克什马南). The field water flushing voltage recovery and pollutant removal. China, CN 109860636A[P]. 2012.10.17.

## Effect of Glycol Based Coolant Pollution on PEM Fuel Cells Stack and Recovery Measures

Cong-Yi Zhu\*, Xiao-Hui Li, Quan-Quan Gan

(Shanghai Shenli Technology Co., Ltd., Shanghai 201401, China)

**Abstract:** As the heat conduction medium of fuel cell cooling system, coolant is very important for the thermal management of fuel cell stack. In practical application, coolant leakage into the stack often occurs. Due to the randomness of fault location of components, the location of coolant leakage is uncertain, which may occur on the cathode side or anode side of some or all single cells. The main effects of coolant pollution on fuel cell stack are as follows: the output of open circuit voltage decreases sharply, the consistency of single cells voltage decreases and so on, which seriously affects the normal use of fuel cell engine. It is very important to study the effect of glycol based coolant leakage on the performance of fuel cell stack and the pollution mitigation measures to improve the service life of fuel cell stack and reduce the maintenance cost. It was found that the open circuit voltage of the single cell polluted by glycol based coolant decreased to less than 0.8 V. Meanwhile, it was also found that the effect of coolant pollution on the cell performance was small and could be gradually restored with the current loading. When the anode side and cathode side are polluted by coolant at the same time, it has the greatest impact on the stack performance and even causes reverse polarity phenomenon. The performance influenced by cathode side coolant contamination is not easy to be recovered. Aiming at the problem that it is difficult to recover after cathode side glycol based coolant contamination, this paper proposes a recovery strategy of coolant contamination. The whole recovery strategy is divided into two stages: pollutant oxidation and pollutant flushing. In the first stage, the coolant contamination was oxidized under high humidity and high potential, and the catalytic activity of Pt based catalyst was recovered; In the second stage, the membrane electrode assembly and bipolar plate were cleaned and washed under the conditions of high humidity, high gas flow and high water yield, and the pollutants after oxidation were discharged. Finally, the performance of single cell after coolant pollution was restored by comparing the performance of single cell before and after coolant pollution. The results show that the strategy is effective. The fuel cell stack after pollution recovery can be used normally, which greatly saves time, cost of material replacement and stack disassembly in the process of stack maintenance.

**Key words:** fuel cell stack; ethylene glycol contamination; recovery strategy; contamination oxidation and flushing