

质子交换膜燃料电池启动策略

彭跃进^{1,2)✉}, 彭 赞¹⁾, 李 伦¹⁾, 刘志祥¹⁾

1) 西南交通大学电气工程学院, 成都 610031 2) 广州市市政工程设计研究总院, 广州 510060

✉ 通信作者, E-mail: kama_gree68@163.com

摘要 为了缩短质子交换膜燃料电池启动过程中氢气/空气界面存在的时间并限制电堆启动电压, 通过实验研究直接启动、启动前氢气吹扫时间以及启动辅助负载对质子交换膜燃料电池性能影响的差异性。在此基础上提出一种电堆启动时氢气吹扫阳极和启动辅助负载相结合的燃料系统启动控制策略。实验验证了该启动控制策略不仅能限制燃料电池启动时的高电压以及缩短燃料电池启动过程中电堆阳极侧氢气/空气界面的存在时间, 还有利于提高单电池的电压均衡性, 是一种有效的质子交换膜燃料电池启动控制策略。

关键词 质子交换膜燃料电池; 启动; 性能降低; 控制策略

分类号 TM911.4

Start-up strategy of proton exchange membrane fuel cells

PENG Yue-jin^{1,2)✉}, PENG Yun¹⁾, LI Lun¹⁾, LIU Zhi-xiang¹⁾

1) School of Electric Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

2) Guangzhou Municipal Engineering Design and Research Institute, Guangzhou 510060, China

✉ Corresponding author, E-mail: kama_gree68@163.com

ABSTRACT To shorten the residence time of the H₂/O₂ interface and restrict the start-up voltage of the stack during the start-up process of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), the effect differences of direct start-up, hydrogen purging time and auxiliary load current on the performance of PEMFC were studied by experiment. A fuel system start-up control strategy was proposed which combines hydrogen-purging the anode with starting the auxiliary load current. Experimental results prove that the start-up control strategy limits the start-up voltage of the fuel cell, shortens the residence time of the H₂/O₂ interface during the start-up process of the stack, and is conducive to improve the single-battery voltage balance. So it is a kind of effective PEMFC start-up control strategy.

KEY WORDS proton exchange membrane fuel cells; start-up; performance degradation; control strategies

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的寿命问题一直是制约其大规模产业化的重要因素之一, 而启动工况是引起质子交换膜燃料电池性能衰减和寿命缩短的重要因素^[1]。这主要是因为启动过程中阳极氢气/空气界面的存在导致阴极形成高电位, 高电位容易引起阴极侧催化剂碳载体氧化腐蚀, 从而造成电堆性能衰减和寿命缩短^[2-7]。虽然解决质子交换膜燃料电池性能衰减和寿命问题的根本措施是质子交换膜燃料电池材料的创新与改进, 但

在现有材料没有突破的前提下, 如何通过控制策略的改进来延缓质子交换膜燃料电池性能衰减和延长其工作寿命, 具有重要研究价值^[8]。

近年来, 国内外的专家学者对启停工况下引起质子交换膜燃料电池性能衰减的机理和启停控制策略都做了大量的研究^[3-10]。Kim 等^[4]和 Shen 等^[11]设计特定的启停过程, 研究阴极加湿度对质子交换膜燃料电池性能衰减的影响。结果表明, 质子交换膜燃料电池在较低的加湿度下进行启停操作时的耐久性较好。

Lim 等^[5]研究气体加湿度、工作温度、氧气浓度等操作条件对碳载体的腐蚀,结果显示碳载体腐蚀程度受气体加湿度和工作温度影响很大。来自韩国理工科学院燃料电池研究中心的 Kim 等^[12]研究不同操作条件对质子交换膜燃料电池经历频繁启停循环后性能衰减的影响,这些操作条件都在某种程度上影响了质子交换膜燃料电池性能的衰减速率,包括阴极的加湿度、电池的温度、辅助负载的使用、反应气体的供给顺序等。文献[13]也研究电堆开机前利用氢气吹扫阳极对电堆的影响。

但是,上述文献都只是单一的采用氢气吹扫阳极或加入启动辅助负载,但是很少有文献将两种方法结合起来启动电堆,同时也很少有文献研究氢气吹扫时间长短和启动辅助负载大小对电堆启动的影响。本文通过实验研究电堆启动时氢气吹扫时间和启动辅助负载大小对电堆的影响,在此基础上提出一种电堆启动时利用合适的氢气吹扫时间和启动辅助负载相结合的系统启动控制策略,并通过实验验证该启动控制策略不仅可以提高电堆中单电池的电压均衡性,同时也能缩短限制电堆的启动电压,有利于减少电堆阴极侧催化剂碳载体的腐蚀,从而延长质子交换膜燃料电池的寿命,是一种有效的控制策略。

1 实验方案

1.1 实验系统

实验系统如图 1 所示,所用质子交换膜燃料电池为加拿大 Ballard 公司 FCgen® 1020ACS 空冷自增湿型质子交换膜燃料电池,单电池数 28 片,额定功率 1 kW,额定工作电流 65 A,最大工作电流 75 A,工作温度上限为 75 ℃,质子交换膜燃料电池配备 2 个 DC 24 V/1.5 A 的可调速风扇对电堆进行散热和供氧。电子负载采用 ITECH 公司的 IT8830B,功率为 10 kW。系统启动的辅助负载采用 ITECH 公司的 IT8816B。PLC 控制器采集环境温度 T_a ,环境湿度 RH,电堆温度 T_s ,电堆电压 V_s ,电堆电流 i 等参数,并控制风扇转速,阳极氢气进气阀、排气阀以及负载开关的开启和闭合,保证电堆工作在合理状态。

利用 KT848R 无纸记录仪质子交换膜燃料电池单电池电压的采集和记录。单片电池电压采集线从阳极出口侧的双极板引出,接入 KT848R 无纸记录仪。其中定义阳极氢气入口的单片电池为第 1 片电池,距离阳极入口最末端的单电池为第 28 片电池。

1.2 实验条件

实验在环境温度 16~20 ℃,环境湿度 RH 37%~60% 的室内环境进行。实验过程中,电子负载一律采用恒流(constant current, CC)模式。实验所用的氢气为

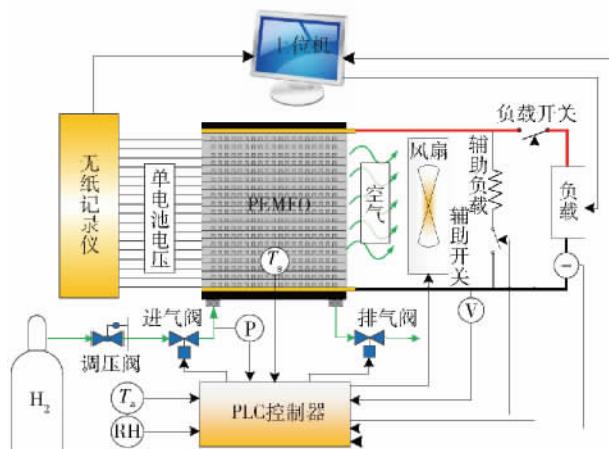


图 1 质子交换膜燃料电池启动实验系统

Fig. 1 Experimental start-up system of the PEMFC

99.999% 的高纯氢,氢气压为 40 kPa。质子交换膜燃料电池稳定运行过程中,质子交换膜燃料电池阳极排气间隔仍为 $t = (2300/i)$ s,每次排气 0.5 s。

2 电源系统启动策略

2.1 直接启动的影响

首先进行不采取任何启动控制策略,质子交换膜燃料电池直接通入氢气的启动实验。启动时,电堆输出电流为 0 A,启动后第 32 秒,切入 10 A 负载,第 45 秒切入 20 A 负载。电堆输出电压电流曲线如图 2 所示。

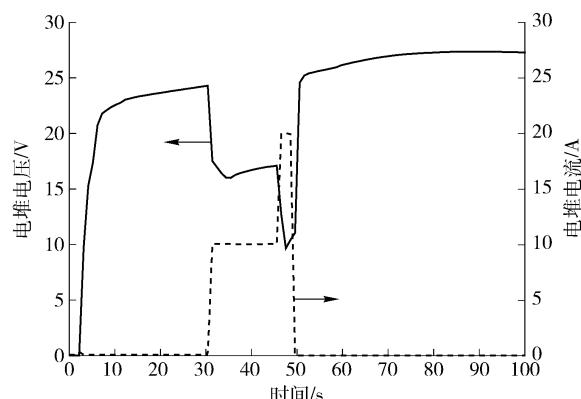


图 2 质子交换膜燃料电池直接启动后电压和电流曲线

Fig. 2 Voltage and current curves of the PEMFC after direct start-up

从图 2 可知,通入氢气后,质子交换膜燃料电池电压迅速升至 22 V,之后电压缓慢上升,但没有达到电堆开路电压(约 28 V)的水平。切入 10 A 电流后,燃料电池电压降至 16 V。正常情况下,负载电流为 10 A 时电堆电压基本维持在 21 V,此时燃料电池的电压水平比正常情况下低了整整 5 V。启动后第 48 秒,切入 20 A 负载,质子交换膜燃料电池电压立即跌入 14 V 保护电压水平之下,而且在 1 s 的报警时间之内并没有恢复到正常电压水平,系统因电压过低保护停机。从以上论述可知,质子交换膜燃料电池直接启动时,阳极氢/氧

界面的存在会造成阴极局部电势过高,造成碳载体氧化形成碳腐蚀电流影响电池寿命和性能。然而实验中电堆通入氢气后,在空载状态时并没有阴极过电压的出现,反而还低于正常情况下的开路电压。究其原因,主要有两点:①氢气通入阳极瞬间,并不能均匀分布在阳极流道内,氢/氧界面仅存在于局部氢气不足的区域,与之对应的阴极区域才会出现过电压。对于整片电池而言,局部高电势并不能抬升整片电池电压。②空冷自增湿电池的阴极开放式结构,使得电池性能严重受制于空气质量,空气中的氮气和污染物(主要是尘埃颗粒、 SO_x 、 CO_x 、 NO_x 等)也会造成电池性能下降,使电堆电压低于正常状态。

为了详细分析直接启动对每一片单电池造成的影响,分别取启动后第10秒(空载)、第35秒(10 A负载)、第48秒(20 A负载)以及第70秒(停机空载)时每一片单电池电压,结果如图3所示。从图3可知,通入氢气后第10秒(空载),从距离氢气入口最近的第1片电池到距离氢气入口最远的第28片单电池,单电池电压呈现出微弱下降的趋势,最大电压差值40 mV。主要原因是通入氢气瞬间,高压氢气会将阳极入口段内空气和杂质挤压到阳极末端和电池堆上层,其次阳极流道内氢气压力和流速并不均匀,距离阳极入口近的氢气压力和流速较大,这些都是造成氢气入口端的单片电池性能会优于电池堆末端的单片电池性能的原因。第35秒,燃料电池输出电流为10 A,单电池电压的不均衡性加剧,电压最高的第27片电池和电压最低的第28片电池之间的电压差达到193 mV。第48 s,切入20 A负载,第28片电池电压瞬间被拉低至0 V,甚至出现反极的情况(无纸记录仪只能记录0 V以上的电压信号),且电池的不均衡性被进一步扩大,第27片电池和第28片电池之间的电压差值达到572 mV。第70秒,系统已经处于停机状态,电堆中第28片单电池电压偏低,其余单电池电压处于开路电压水平,且均衡性良好。其中第28片单电池电压偏低的原因是多方面的,主要原因是第28片电池距离阳极入口最远,并且紧挨电池正极的单电池,其受阳极内空气和水蒸气等杂质和负载电流的影响最明显,因此性能也会差一些。

从图2和图3的分析可知,不加任何控制措施,质子交换膜燃料电池直接启动,空载和带载条件下电压水平明显低于正常状态下电压水平,并且不具备带载能力,即使20 A的低负载电流也会造成质子交换膜燃料电池因电压过低而停机。此外,整个实验过程中单片电池的性能差异很大,电堆末端的单片电池性能最差,并随着质子交换膜燃料电池输出电流的增加而加剧。考虑到电堆寿命取决于性能最差的单体电池,采用合理的控制措施减少催化剂碳载体腐蚀,同时保证

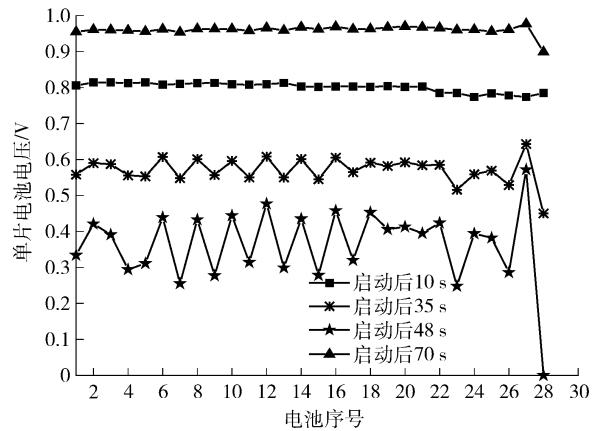


图3 质子交换膜燃料电池直接启动后不同时刻单电池电压分布

Fig. 3 Single battery voltage distribution of the PEMFC after direct start-up at different time

单片电池的均衡性是非常必要的。

2.2 氢气吹扫时间的影响

直接启动不仅容易存在阳极局部高电位导致的催化剂碳载体腐蚀的问题,还存在电堆整体电压过低、不具备带载能力、单电池性能分化严重等问题。产生上述问题的根源就是启动前阳极内存在空气及其杂质和污染物,因此,一项重要的控制措施就是启动时使用氢气将阳极内空气及其杂质和污染物吹扫出去,以防止阳极氢/氧界面的形成。但是,开机采用氢气吹扫阳极必须在很短的时间内实现,最好低于200 ms。考虑到氢气排气电磁阀动作时间(30~100 ms)和氢气压只有40 kPa,200 ms的吹扫时间并不一定能够完全将阳极空气排出。因此,本小节设计了4组对比实验,其中开机过程中阳极氢气吹扫时间分别设置为200 ms、500 ms、1 s和2 s。所有实验质子交换膜燃料电池均在空载条件下启动,第60秒切入10 A负载。本次实验为了缩短实验周期,在10 A负载电流下,统一设定阳极排气间隔为10 s,每次排气0.5 s。图4是启动过程中,不同吹扫

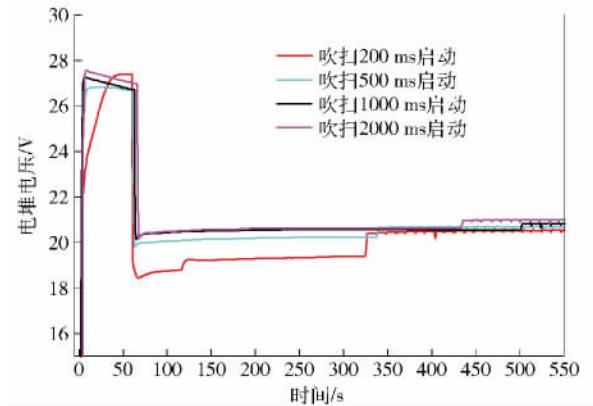


图4 不同氢气吹扫时间下质子交换膜燃料电池的电压曲线

Fig. 4 Voltage curves of the PEMFC hydrogen-purged for different time

时间下质子交换膜燃料电池的电压曲线。

从图4中可知,启动时,氢气吹扫时间越长,启动瞬间质子交换膜燃料电池电压越高,越接近开路电压。第60秒,切入10 A负载,质子交换膜燃料电池电压曲线变化趋势延续了空载阶段的变化趋势:氢气吹扫时间越长,质子交换膜燃料电池电压越高。且对比图2中不用氢气吹扫直接启动的电压曲线,采用氢气吹扫启动后,电堆电压有大幅度的上升,结果如表1所示,表中电压值是该负载条件下(没有阳极排气)的电压平均值。

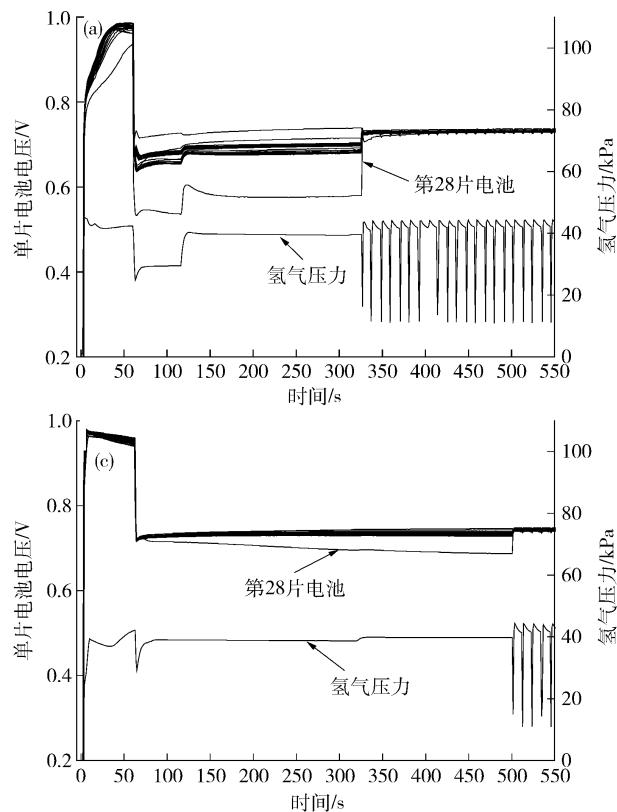
由此可见,启动时采用氢气吹扫对电堆性能的提高非常明显,吹扫得越彻底,电池性能越好,并且其影响效果不仅体现在启动瞬间,在整个运行阶段都得以体现。

表1 不同启动条件下的电堆电压

Table 1 Voltage of the stack under different start-up conditions

负载	不吹扫	吹 200 ms	吹 500 ms	吹 1 s	吹 2 s
	启动	启动	启动	启动	启动
空载	23.58	26.49	26.77	26.96	27.13
10 A 负载	16.71	19.18	20.17	20.58	20.59

图5 为不同氢气吹扫时间下启动的单电池电压曲



线和氢气压曲线。相比于图3不用氢气吹扫直接启动,从图5可知,系统开机采用氢气吹扫后,无论空载阶段还是切入10 A负载之后,单片电池之间的电压均衡性优于直接启动条件下的单电池电压。对比结果如表2所示。

用单体电池之间的电压差和电压值之间的标准差这两个指标来衡量单电池之间的电压均衡性。从表2可知,采用氢气吹扫后启动,不论空载还是带载条件下电压标准差都比不吹扫启动的数值有不同程度的减小,证明氢气吹扫后启动单电池电压值更加集中,即均衡性更好。

从图5中可知,切入10 A负载后,单电池之间的不均衡性扩大,特别是第28片电池,电压明显低于其他单电池,而且随着运行时间增加,与其他单电池之间的差距越来越大。这主要是因为第28片电池是距离氢气入口最远,并且紧挨电池正极的单电池,其受阳极内空气杂质和负载电流的影响最明显,性能也最差,在燃料电池长时间工作中,性能衰减更快。

质子交换膜燃料电池经过阳极第1次排气,单片电池之间的电压差距立即缩小,第28片电池的性能也大幅度提升。由于质子交换膜燃料电池电极均为气体扩散电极,与双极板的流场直接接触,气体扩散层一般为高孔隙率的碳纸,具有较强的吸附力。所以,开机过程

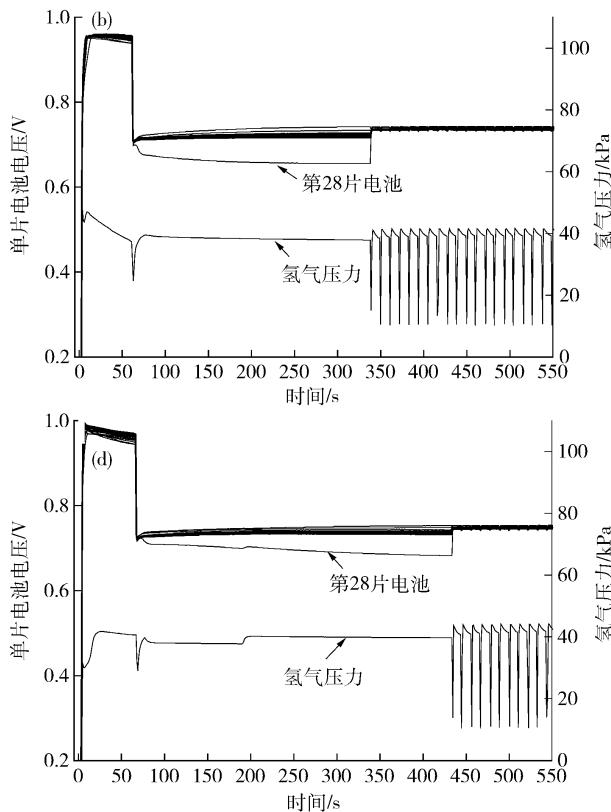


图5 不同氢气吹扫时间下单电池电压曲线和氢气压曲线。(a) 200 ms; (b) 500 ms; (c) 1 s; (d) 2 s

Fig.5 Single battery voltage and hydrogen pressure curves of the PEMFC hydrogen-purged for different time: (a) 200 ms; (b) 500 ms; (c) 1 s; (d) 2 s

表2 不同启动条件下单电池电压差值和标准差

Table 2 Difference and standard deviation of single battery voltage under different start-up conditions

载荷	启动条件	最大电压差/mV	标准差
空载(启动后第10秒)	不吹扫启动	40	0.0128
	吹扫200 ms启动	59	0.0117
	吹扫500 ms启动	48	0.0089
	吹扫1 s启动	12	0.0038
10 A 负载(切入10 A 负载后第5秒)	吹扫2 s启动	24	0.0063
	不吹扫启动	193	0.0365
	吹扫200 ms启动	172	0.0270
	吹扫500 ms启动	36	0.0075
吹扫1 s启动	吹扫1 s启动	10	0.0020
	吹扫2 s启动	14	0.0027

中虽然用氢气吹扫阳极流道,但瞬时吹扫并不能将扩散层内吸附的空气及其杂质全部吹走。燃料电池稳定运行一段时间后,电池温度逐渐升高,催化剂活性增强,经过阳极排气,将阳极内残留的空气杂质和累积的水吹扫出去,电池性能瞬间得到提高。

为了详细分析开机时不同吹扫时间对每一片单电池造成的影响,分别取启动后第10秒(空载)、第100秒(10 A 负载)以及阳极第1次和第2次排气后每一片单电池电压,结果分别如图6和图7所示。

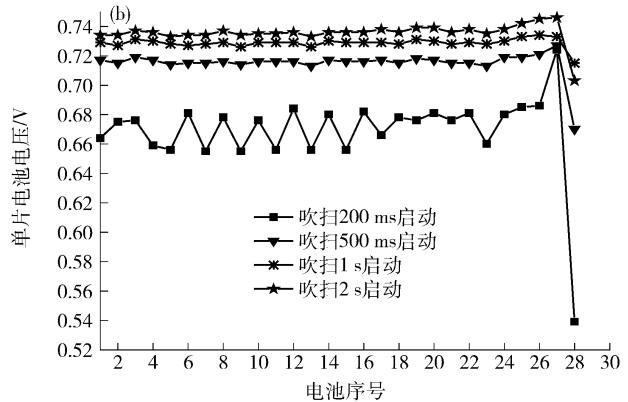
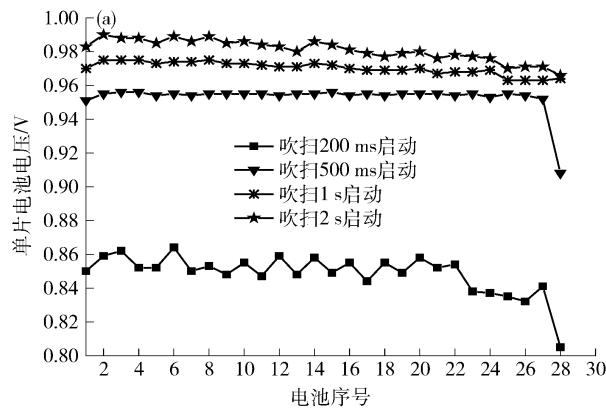


图6 不同吹扫时间下启动后第10秒(a)和第100秒(b)单电池电压分布

Fig. 6 Single battery voltage distribution at the 10th second (a) and the 100th second (b) after start-up of the PEMFC hydrogen-purged for different time

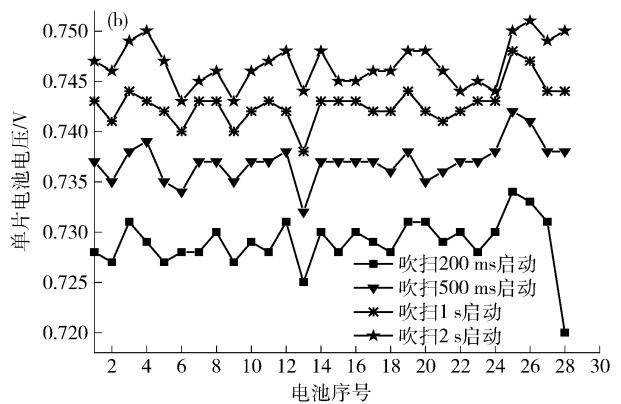
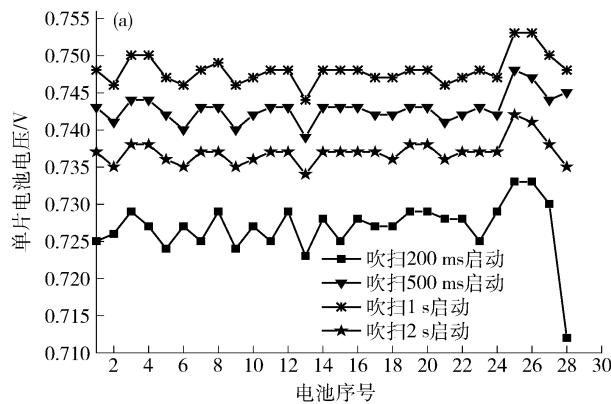


图7 不同吹扫时间下第1次(a)和第2次(b)阳极排气后单电池电压分布

Fig. 7 Single battery voltage distribution of the PEMFC hydrogen-purged for different time after the first (a) and the second (b) anode exhaust

从图6可知,启动时氢气吹扫时间越长,单电池电压越高。第10秒空载时4条曲线中单电池电压分布趋势都是远离氢气入口端的单电池电压略低于靠近氢气入口端的单电池电压;第100秒(10 A负载),单电池之间的不均衡性明显扩大。同样用单体电池之间的电压差和电压值之间的标准差这两个指标来衡量单电池之间的电压均衡性。从表3可知,随着吹扫时间增加,单电池之间电压均衡性先减小再增大,吹扫1 s启动的单电池电压均衡性最好。

从图7可知,经过两次阳极排气后,除吹扫200 ms启动外,其余的单片电池之间的最大电压差值缩小到10 mV左右的正常水平。尽管氢气吹扫2 s启动时单电池电压最高,但如表4所示,两次阳极排气后,其电压均值仅比与吹扫1 s启动的单电池电压均值高4 mV,

而且其均衡性不如吹扫1 s启动。

表3 不同吹扫时间下单电池电压差值以及标准差

Table 3 Difference and standard deviation of single battery voltage for different hydrogen purging time

负载	吹扫时间	电压差/mV	标准差
第10 s(空载)	吹扫200 ms启动	59	0.0117
	吹扫500 ms启动	48	0.0089
	吹扫1 s启动	12	0.0038
	吹扫2 s启动	24	0.0063
第100 s(10 A负载)	吹扫200 ms启动	185	0.0293
	吹扫500 ms启动	57	0.0092
	吹扫1 s启动	19	0.0033
	吹扫2 s启动	43	0.0071

表4 不同吹扫时间下阳极排气后单电池电压差值、均值以及标准差

Table 4 Difference, mean and standard deviation of single battery voltage after anode exhaust for different hydrogen purging time

排气次数	吹扫时间	最大电压差/mV	标准差	电压均值/V
第1次排气(10 A负载)	吹扫200 ms启动	22	0.0038	0.727
	吹扫500 ms启动	8	0.0017	0.737
	吹扫1 s启动	8	0.0019	0.743
	吹扫2 s启动	11	0.0019	0.748
第2次排气(10 A负载)	吹扫200 ms启动	13	0.0026	0.729
	吹扫500 ms启动	10	0.0019	0.737
	吹扫1 s启动	8	0.0019	0.743
	吹扫2 s启动	8	0.0022	0.747

从上面分析可得,相比于直接启动,启动时采用氢气吹扫阳极可以大幅度提高燃料电池性能,并显著减小加载后单电池之间的差异性。但根据图6(b)电堆加载后,电堆末端单电池性能变差,而经过两次阳极排气后,如图7所示电堆性能迅速恢复。因此,综合考虑电堆性能和单电池电压均衡性后,启动策略中选取氢气吹扫阳极的时间为1 s,并且加载后立即进行阳极排气。

2.3 启动负载的影响

质子交换膜燃料电池电源系统开机使用氢气吹扫阳极,虽然可以阻止阳极氢/氧界面的形成,提高质子交换膜燃料电池单电池之间的电压均衡性,但在空载条件下启动,会使质子交换膜燃料电池单电池电压瞬间升至开路电压(约1 V^[10])。由前述可知,碳黑在0.52 V的电势下就会发生氧化反应,1 V的高电势无疑会加速碳载体的氧化,造成质子交换膜燃料电池寿命缩短。因此,如何限制启动电压也是质子交换膜燃料电池启动策略的重要部分。在前面实验结果的基础上,设计5组对比实验,利用辅助负载限制启动电压,其中开机过程中负载电流分别为5、10、15、20和25 A。

开机时均使用氢气吹扫阳极1 s,氢气吹扫的同时接入启动负载,接入启动负载后,立即进行阳极排气,排气间隔为3 s,每次排气1 s,共排气2次。所有实验中,氢气压统一设置为40 kPa。图8是不同启动负载下单电池电压曲线和氢气压曲线。从图8可知,切入启动负载后,没有出现单片电池电压过低的情况,单片电池阳极内空气及其杂质完全被吹扫出去,电池的性能良好。表5是启动后第20 s时,不同启动负载下单电池电压差值、均值以及标准差。从表5可知,5 A和15 A启动时,二者标准差和最大最小电压差值完全一样,而且数值最小,表明其单片电池性能非常均衡。考虑到低环境温度启动时小电流运行困难的特点,并且参考Ballard公司FCgen® 1020ACS系列质子交换膜燃料电池技术手册,选取15 A电流为启动电流。

2.4 启动策略验证

以保证燃料电池的单电池电压均衡性和防止启动过程中阴极过电压为目标,在上述两次实验的基础上,确定质子交换膜燃料电池电源系统的启动策略为:启动时使用氢气吹扫阳极1 s,氢气吹扫的同时接入15 A

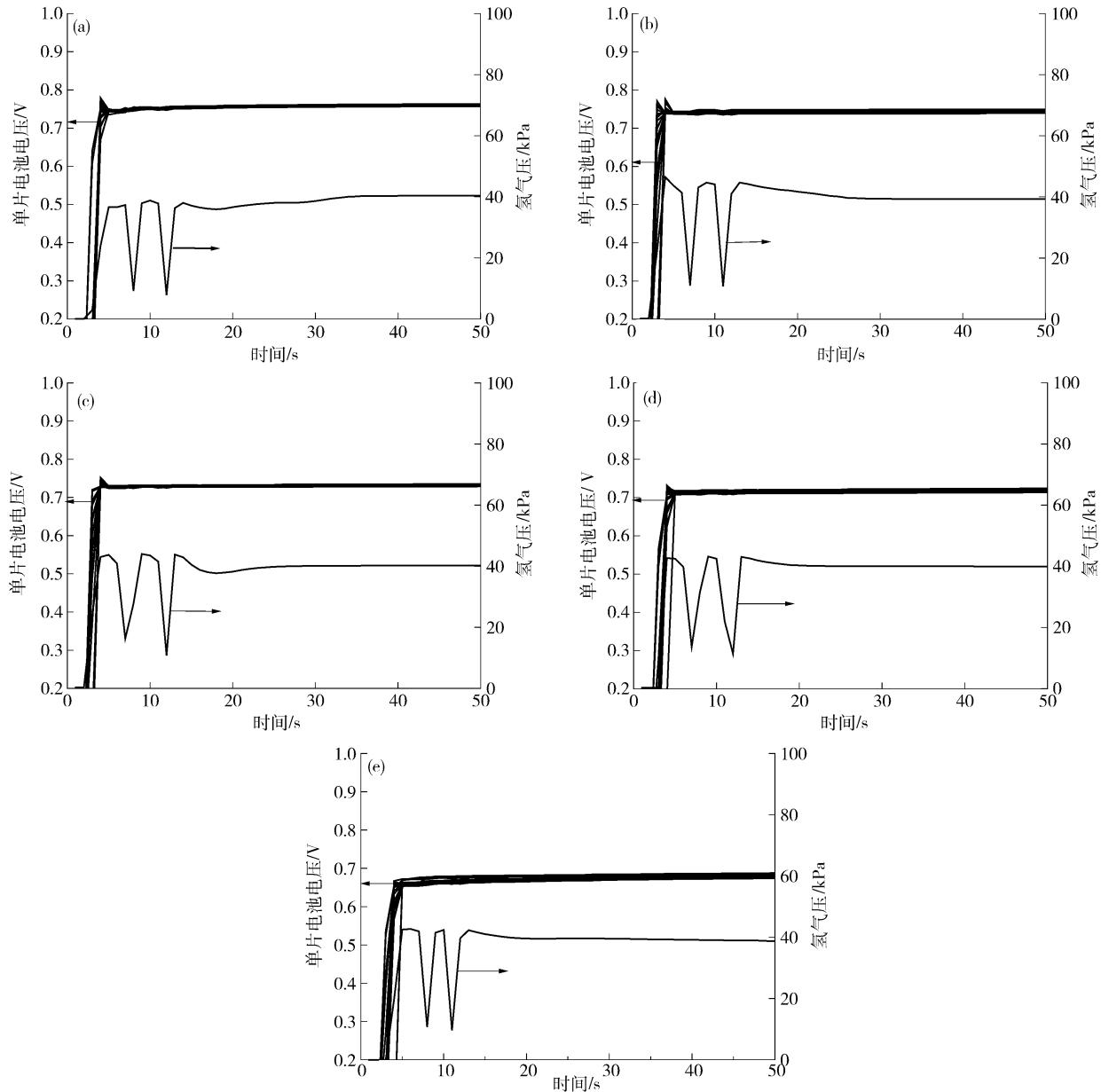


图8 不同启动负载下单电池电压曲线和氢气压曲线. (a) 5 A; (b) 10 A; (c) 15 A; (d) 20 A; (e) 25 A

Fig. 8 Single battery voltage and hydrogen pressure curves of the PEMFC at different load currents: (a) 5 A; (b) 10 A; (c) 15 A; (d) 20 A; (e) 25 A

表5 不同启动负载下单电池电压差值、均值及标准差

Table 5 Difference, mean value and standard deviation of single battery voltage at different load currents

负载电流/A	电压差/mV	电压均值/V	标准差
5	6	0.755	0.0016
10	10	0.741	0.0023
15	6	0.731	0.0016
20	10	0.715	0.0025
25	17	0.671	0.0042

启动电流: 接入启动电流后, 立即进行阳极排气, 排气间隔为 3 s, 每次排气 1 s, 共排气 2 次; 排气结束后, 启

动完成。通过启动完成后切入不同负载, 验证启动策略的合理与否。图 9 是按启动策略启动后, 切入 10、30 和 50 A 负载的单电池电压曲线和氢气压力曲线。

从图 9 可知, 按照制定的启动策略启动, 切入不同的负载, 系统单电池电压波动很小, 均可以稳定运行。随着负载电流增大, 单片电池之间的差异性增大, 但是总体都在正常范围内(20 mV), 证明制定的启动策略合理有效。

3 结论

针对质子交换膜燃料电池进行启动工况的控制策略研究, 以最大程度降低催化剂碳载体腐蚀为目标, 研

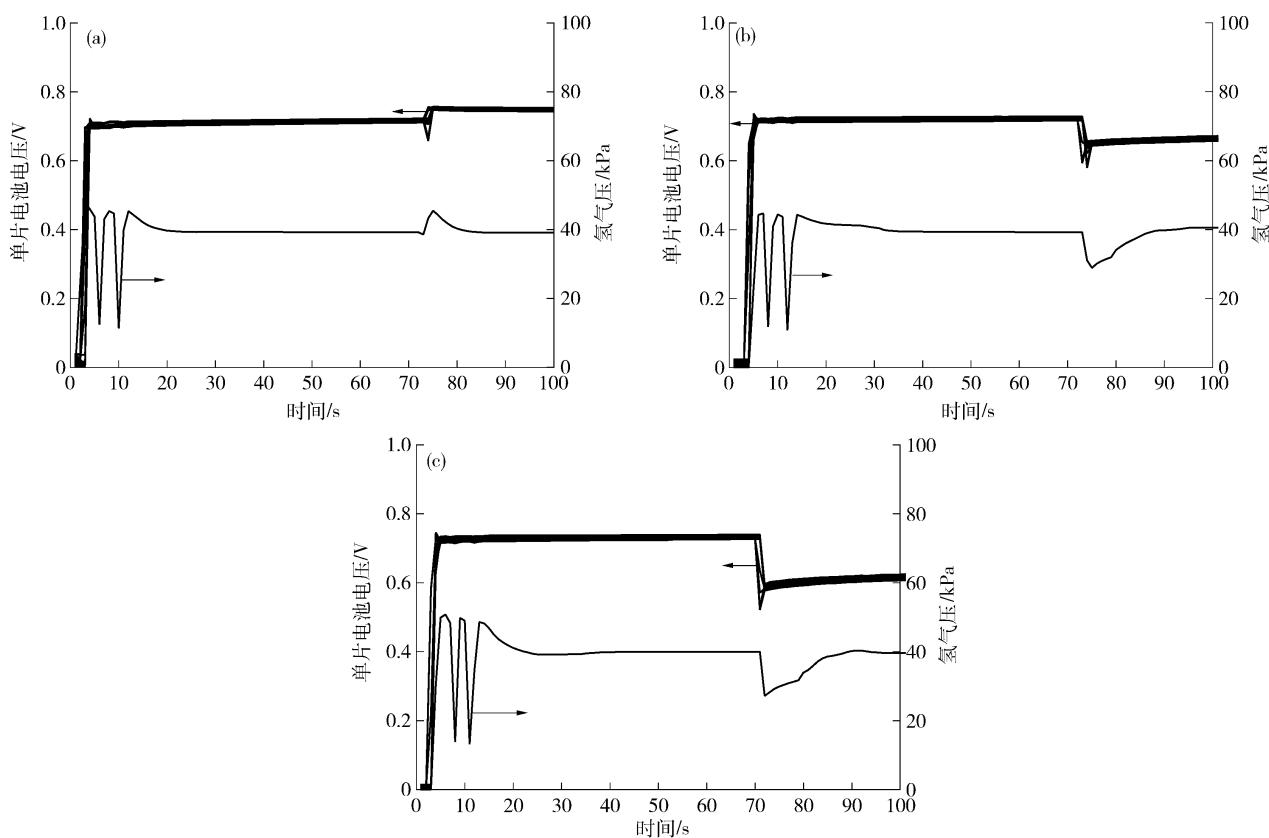


图9 不同负载电流的单电池电压曲线和氢气压力曲线. (a) 10 A; (b) 30 A; (c) 50 A

Fig.9 Single battery voltage and hydrogen pressure curves of the PEMFC at different load currents: (a) 10 A; (b) 30 A; (c) 50 A

究直接启动、氢气吹扫时间和辅助负载对质子交换膜燃料电池的影响。在此基础上制定质子交换膜燃料电池的启动策略。通过实验得出质子交换膜燃料电池采用启动策略：启动时使用氢气吹扫阳极 1 s，氢气吹扫的同时接入 15 A 启动电流；接入启动电流后，立即进行阳极排气，排气间隔为 3 s，每次排气 1 s，共排气 2 次；排气完成后，启动完成。该控制策略不仅能有效降低催化剂碳载体腐蚀及防止启动过程中阴极过电压，还能提高燃料电池的单电池电压均衡性。

参 考 文 献

- [1] Yi B L , Hou M . Vehicle fuel cell durability solving strategies. *Automot Saf Energy* , 2011(2) : 91
(衣宝廉,侯明. 车用燃料电池耐久性的解决策略. 汽车安全与节能学报, 2011(2) : 91)
- [2] Pei P C , Chang Q F , Tang T . A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. *Int J Hydrogen Energy* , 2008 , 33(14) : 3829
- [3] Reiser C A , Bregoli L , Patterson T W , et al. A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochim Solid State Lett* , 2005 , 8(6) : A273
- [4] Kim J H , Cho E A , Jang J H , et al. Effects of cathode inlet relative humidity on PEMFC durability during startup-shutdown cycling: I. Electrochemical study. *J Electrochim Soc* , 2010 , 157 (1) : B104
- [5] Lim K H , Oh H S , Jang S E , et al. Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* , 2009 , 193(2) : 575
- [6] Reiser C A , Yang D , Sawyer R D . Procedure for Starting up a Fuel Cell System Using a Fuel Purge: US Patent 6887599. 2005-05-03
- [7] Kangasniemi K H , Condit D A , Jarvi T D . Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions. *J Electrochim Soc* , 2004 , 151(4) : E125
- [8] Maass S , Finsterwalder F , Frank G , et al. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J Power Sources* , 2008 , 176(2) : 444
- [9] Tang H , Qi Z G , Ramani M , et al. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *J Power Sources* , 2006 , 158(2) : 1306
- [10] Takagi Y , Takakuwa Y . Effect of shut off sequence of hydrogen and air on performance degradation in PEMFC. *ECS Trans* , 2006 , 3(1) : 855
- [11] Shen Q , Hou M , Liang D , et al. Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* , 2009 , 189(2) : 1114
- [12] Kim J , Lee J , Tak Y . Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation. *J Power Sources* , 2009 , 192 (2) : 674
- [13] Liang D , Shen Q , Hou M , et al. Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation. *J Power Sources* , 2009 , 194(2) : 847