

质子交换膜燃料电池交流阻抗谱实验研究

鲜亮¹, 肖建¹, 贾俊波²

(1. 西南交通大学电气工程学院, 四川省成都市 610031; 2. 南洋理工大学电力电子工程学院, 新加坡)

An Experimental Study on AC Impedance Spectroscopy of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

XIAN Liang¹, XIAO Jian¹, JIA Junbo²

(1. School of Electrical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan Province, China;
2. School of Electrical & Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore)

ABSTRACT: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of powerful tools for analyzing electrochemical reaction and mechanism inside proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). A designed interference-free integration EIS system was set up for testing on the first cell at the anode of one 40-cell 1 000 W PEMFC stack with different load currents (2.5~25 A). The reported 45° line branch distortions in high-frequency range and semi-circle curves in low-frequency range which can describe cathode-flooded level were observed. A equivalent circuit model formed with R(RQ)(RQ)(RQ) and its relevant initial values were proposed to obtain the ideal fitting curves with smaller total error. The fitting result matched measured data with high degree of association in high, medium and low frequency ranges respectively. Through the analysis of tested curves and statistical data, the response discipline and its reason of operational performance of PEMFC at different current densities were discussed and explained in the aspect of electrochemical reaction and mechanism inside the PEMFC.

KEY WORDS: proton exchange membrane fuel cell; electrochemical impedance spectroscopy; equivalent circuit model; fitting curves

摘要: 交流阻抗谱法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是分析质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 内部复杂反应过程的有力工具。该文设计并搭建出了 EIS 综合抗干扰测试系统, 对 40 片质子交换膜燃料电池堆阳极首片单池 2.5~25 A 不同负载电流下的 EIS 谱图进行了测试。观察到了高频 45° 直线分支畸变和用以描述阴极水淹程度的低频半圆弧等现象; 提

出了 R(RQ)(RQ)(RQ) 的等效电路模型及相关元件参数初值, 得到总体误差较小的 EIS 拟合曲线, 其在高频、中频和低频段, 都与实测数据变化趋势具有理想的关联度; 通过对拟合数据的统计和分析, 从 PEMFC 内部电化学反应机理的角度讨论并解释了单池在整个电池堆中的运行性能随电流密度变化的响应规律及其原因。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 交流阻抗谱; 等效电路模型; 拟合曲线

0 引言

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 不仅具有燃料电池效率高、零污染等一般特点, 而且还具有室温快速启动、无电解液流失、水易排出、寿命长、比功率与比能量高等突出特点, 其发展和应用前景尤其被看好^[1-3]。交流阻抗谱法 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 是一种用于研究电极过程动力学、电极表面现象以及测定固体电解质电导率等的电化学测量方法^[4]。由于 PEMFC 是典型的电化学反应非线性系统, 而 EIS 是分析其内部复杂反应过程的有力工具, 近年来已被越来越广泛的应用于对燃料电池的内部参数测定、性能评估与检测、结构与运行条件优化及基于电化学参数的建模等方面的研究中^[5-6]。Ciureanu 等研究了燃料电池的阻抗响应, 提出液态水在阴极的聚集, 使得 EIS 低频谱的阻抗圆弧不断增大, 是造成极限电流密度的主要原因^[7]。Sorensen 等提出了基于线性 Maxwell-Wagner 方程和 Butler-Volmer 方程的氢气/Nafion 电极的一维阻抗模型^[8]。Andreus 等研究了大电流密度工作下电池性能损失的物化原因, 认为电池性能受氧气

基金项目: 国家自然科学基金项目(60674057); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(SWJTU09ZT11)。

Project Supported by the National Nature Science Foundation of China (60674057); Special Fund of Basic Research Operational Expenditures of Central Colleges and Universities (SWJTU09ZT11).

还原反应的速率和电解质电阻控制^[9]。Guo 等运用了 Newman 多孔电极理论及模型提出适用于解开路条件下阴极阻抗响应的方程^[10]。Yuan 等对 500 W PEMFC 堆进行了 EIS 测试, 提出电荷转移电阻随着温度的升高而下降是由于低温时氧气还原反应较慢导致^[11]。Boillot 等用被稀释的氢气对 PEMFC 进行了 EIS 测试并证明此时谱图高频段的表现与氢气的氧化反应程度相关, 高频弧会随着氢气含量系数的变化而变化, 等效电路拟合曲线与实测值匹配良好^[12]。Hakenjos 等运用一种 1251 路多通道扩展型频响分析仪(Solartron 1254 FRA)对自制的 19 片单池进行了同步 EIS 测试^[13]。杜文朝等设计了以 DSP2407 为核心的内阻在线测试装置对 PEMFC 进行 EIS 测试, 采用前馈型 BP 神经网络模型对实测数据进行训练并构建其数学模型, 实现了对质子交换膜含水量的软测试功能^[14]。本文在开展大量实验的基础上, 选用恰当的等效电路模型(equivalent circuit model, ECM)对 EIS 进行了准确的拟合, 分析并讨论了负载电流变化对 PEMFC 内部运行机理及相关等效元件参数值的影响及原因。

1 原理介绍

1.1 质子交换膜燃料电池

PEMFC 是一种高效清洁的发电设备, 其工作原理如图 1 所示。氢气和氧气在其内部进行电化学反应, 将化学能直接转化为电能^[15]。氢气经管道透过电池的阳极气体扩散层, 在催化剂的作用下发生还原反应, 生成氢离子和电子。电子通过外电路达到阴极电极, 氢离子则透过质子交换膜达到阴极, 与阴极的氧气发生氧化反应, 生成水和热量排出。

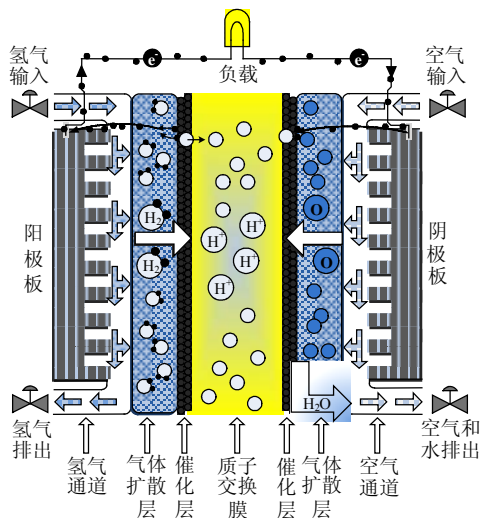
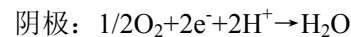
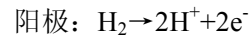


图 1 质子交换膜燃料电池工作原理图

Fig. 1 Schematic diagram of operation of PEMFC

PEMFC 电化学反应的基本方程式如下:



1.2 交流阻抗谱法

EIS 是以一种小振幅的正弦波电流或电压信号作激励对电极体系进行扰动, 然后测定其响应信号的测量方法^[16]。对于稳态系统, 施加的外部激励电流信号可表示为

$$i(t) = I \cos(2\pi ft + \psi) \quad (1)$$

式中: I 为电流幅值; ψ 为初始相位角; f 为信号频率。获得的电压信号响应为

$$u(t) = U \cos(2\pi ft + \varphi) \quad (2)$$

式中: U 为电压幅值; φ 为相位角; 令 $\Phi = \psi - \varphi$, 则不同频率下的阻抗函数可表示为

$$Z(j\omega) = u(t)/i(t) = U \exp(j\phi)/I \quad (3)$$

$$Z(j\omega) = |Z(j\omega)| \cos(\phi) + j|Z(j\omega)| \sin(\phi) \quad (4)$$

式中: $|Z(j\omega)|$ 为函数模值; Φ 为函数相位角。以式(4)的实部作为横坐标, 虚部作为纵坐标建立坐标, 可得到不同交流信号频率下阻抗值分布图。

2 实验部分

2.1 设备与参数设置

设备包括: 台湾博研(BOYAM)40 片 PEMFC 堆, 有效面积为 94.48 cm^2 ; 加拿大绿光 G100 燃料电池测试平台(Greenlight G100 Test Station); 频响分析仪(frequency response analyzer, FRA)采用美国盖默瑞 EIS 测试用微机(HP-dc7600)以及 EIS300 电化学阻抗图谱分析软件包(GAMRY EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy Software); 99.99% 高纯氢气; 清洁压缩干燥空气(compressed dry air, CDA); 电子负载(DYNALOAD XBL-100-300-2000); 散热风扇(Nidec GAMMA32 D12F-24BS4)及直流电源。

操作参数设置: 设定阳极和阴极的进气流量分别为 20 和 50 L/min, 相对压强分别为 40 和 50 kPa, 进气温度均为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度均为 100%; 交流信号频率范围为 $10 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$; 正弦波电流振幅采用 5% 直流负载电流原则^[17]; 测量模式选为恒电流模式(Galvanostatic EIS); 优化类型为低噪声类型(low noise); 最小估计阻抗为 $0.01 \text{ } \Omega$; 测量连接形式采用现场测量法(in situ measurements)中的双电极连接形式(two-electrode connections)。电池堆实际操作温度维持在 $50 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 实验设计

欲获得精准的 EIS 谱图, 实验系统的抗干扰能

力显得尤为重要。本文采用测试平台、PEMFC 和 FRA 相对独立的设计。测试平台提供给 FC 稳定的压强、流量及加湿温度的阳极和阴极气体。FRA 独立向 FC 发送干扰信号，测得的 EIS 数据则反馈至测试平台，同时通过测试平台和 FRA 之间的通信接口，发送至 FRA 用 PC 上。设备连接如图 2 所示。

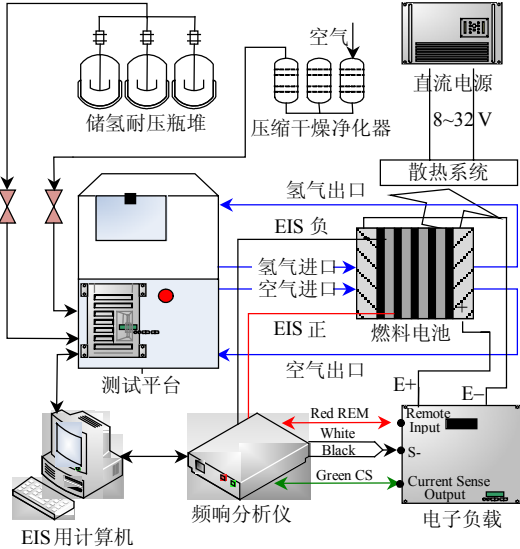


图 2 实验系统设备连接结构框图

Fig. 2 Structured flowchart of the EIS system devices

电池运行在 15 A 负载下，控制风冷系统使电池温度升至约 60 °C，选择阳极首片单池作为测试对象，与 FRA 连接，并控制其温度维持在 51~52 °C，运行约 1h 后，开始实验。在不同直流负载电流下进行 EIS 测试。负载电流测量点分别为：2.5、5、7.5、10、12.5、15、17.5、20、22.5 和 25 A，对单池施加的交流干扰信号幅值为 5% 的直流负载电流值，每组重复测量 2 次。

3 模型构建与拟合

3.1 等效电路模型的构建

交流阻抗测试过程采用低噪声的优化算法类型，因此降低了内部感抗及外部线路感抗对测试产生的影响。因此，在构建 ECM 时，在电路主干上不引入电感，以简化了电路模型，优化拟合效果。为了能够分别获得高、中和低频段更为丰富的电池内部参数信息，本文提出采用 R(RQ)(RQ)(RQ)结构的 ECM 来对 EIS 进行拟合，其模型原理图如图 3 所示。3 个 RQ 环节分别用以表示高频(HF)、中频(MF)和低频(LF)时电池内部电化学反应过程。

图 3 中 Q 代表常相角元件，用以描述因 PEMFC 电极表面多孔性分布不均匀所导致的有限区域呈

现时间常数分布(阻抗弧变形)的现象^[18]。Q 的阻抗和导纳的一般表达式^[4]为

$$\begin{cases} Z = Z_0 \omega^{-n} [\cos a - j \sin a] \\ Y = Y_0 \omega^n [\cos a + j \sin a] \end{cases}, 0 < n < 1, a = \frac{n\pi}{2} \quad (5)$$

式中： ω 为角频率； n 为频率因子； a 为阻抗角。

当 Q 与 R 并联时，可证明存在如下关系：

$$(\text{Re}[Z] - \frac{R}{2})^2 + (\text{Im}[Z] + \frac{R}{2} \text{ctga})^2 = (\frac{R}{2 \sin a})^2 \quad (6)$$

式(6)为一个以 $[R/2, -R \text{ctg}(a/2)/2]$ 为圆心， $R/2 \sin a$ 为半径的圆方程。其在复阻抗平面第 1 象限上的弧线，可视为一个半径为 $R \sin a/2$ ，圆心在第 4 象限偏转的半圆的一部分，偏转角度为 $[(1-n)\pi/2]^\circ$ 。

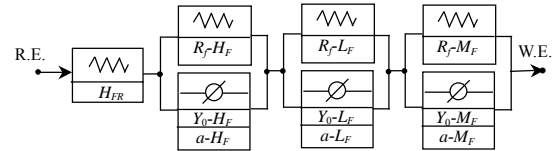


图 3 等效电路模型结构图

Fig. 3 Schematic diagram of the ECM

3.2 拟合与统计

总体参数初值设置原则为：不同环节的不同元件参数既要有足够区分度，又不能过于偏离实测数值。因其 3 个频率段均采用 RQ 元件，若初始参数选择过于接近，拟合软件无法正确区分与对应，易造成多个 RQ 环节共同拟合某频率段曲线的错误；若初值设置只考虑区分度而忽略与实际数值之间的对应关系，则易增大拟合误差，减弱拟合结果与实测数据之间的关联度，易导致拟合失败。

经过考察和验证，本文提出如表 1 所示的元件参数初值设置。

表 1 等效电路模型参数初值的设置

Tab. 1 Initial value setting of the parameters of ECM

H_{FR}/Ω	R_F-H_F/Ω	R_F-M_F/Ω	R_F-L_F/Ω	Y_0-H_F/Ω^{-1}
1×10^{-3}	3×10^{-3}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	20
Y_0-M_F/Ω^{-1}	Y_0-L_F	$a-H_F$	$a-M_F$	$a-L_F$
50	5	0.5	1.3	0.9

根据本文所提 R(RQ)(RQ)(RQ)的 ECM 结构，选用 Levenburg-Marquardt 方式对 EIS 实测数据进行拟合，计算所得结果如图 4 中的曲线所示。在图中加入相应的实测点，得到不同负载电流下的拟合情况图各元件参数具体拟合值和误差统计如表 2 所示(括号内数据为拟合误差)。由表 2 可见，其拟合结果理想，总体误差平均值为 1.35×10^{-3} ，与相关文献数据^[18](3.16×10^{-3})相比有明显减小。

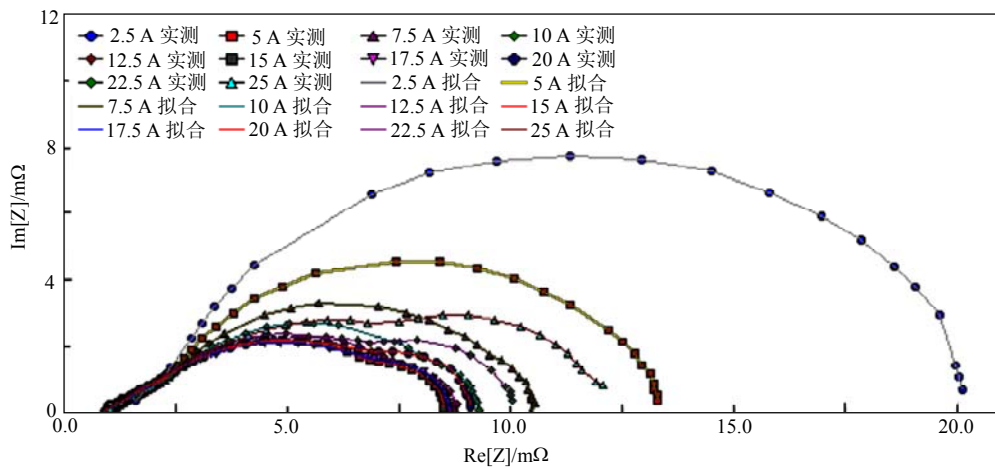


图4 不同负载电流时的EIS实测值和拟合情况图

Fig. 4 Measured value and fit curve of EIS with different load current

表2 不同负载电流时ECM各元件参数拟合值与误差

Tab. 2 Fit value and error of the ECM's parameters with different load current

参数	2.5 A	5 A	7.5 A	10 A	12.5 A
H_{FR}/Ω	$6.37 \times 10^{-4} (1.21 \times 10^{-4})$	$8.30 \times 10^{-4} (7.09 \times 10^{-5})$	$8.55 \times 10^{-4} (1.05 \times 10^{-4})$	$8.24 \times 10^{-4} (8.29 \times 10^{-5})$	$7.85 \times 10^{-4} (1.19 \times 10^{-4})$
R_f-H_f/Ω	$5.66 \times 10^{-3} (4.79 \times 10^{-3})$	$2.08 \times 10^{-3} (6.83 \times 10^{-4})$	$2.07 \times 10^{-3} (9.69 \times 10^{-4})$	$2.63 \times 10^{-3} (1.49 \times 10^{-3})$	$2.33 \times 10^{-3} (2.19 \times 10^{-3})$
Y_0-H_f/Ω^{-1}	46.8(27.3)	7.591(5.414)	9.743(9.244)	11.79(10.14)	14.6(18.22)
$a-H_f$	$3.40 \times 10^{-1} (6.79 \times 10^{-2})$	$5.45 \times 10^{-1} (8.31 \times 10^{-2})$	$5.27 \times 10^{-1} (1.14 \times 10^{-1})$	$5.09 \times 10^{-1} (9.88 \times 10^{-2})$	$4.88 \times 10^{-1} (1.44 \times 10^{-1})$
R_f-M_f/Ω	$1.91 \times 10^{-3} (6.75 \times 10^{-3})$	$1.26 \times 10^{-3} (2.62 \times 10^{-3})$	$4.54 \times 10^{-4} (5.40 \times 10^{-4})$	$1.13 \times 10^{-3} (8.20 \times 10^{-4})$	$7.19 \times 10^{-4} (6.44 \times 10^{-4})$
Y_0-M_f/Ω^{-1}	33.6(1.00 $\times 10^2$)	66.4(134)	146.3(132.9)	83.39(45.13)	97.23(73.24)
$a-M_f$	$1.26 (6.58 \times 10^{-1})$	$1.126 (5.25 \times 10^{-1})$	$1.386 (4.73 \times 10^{-1})$	$1.155 (2.99 \times 10^{-1})$	$1.255 (3.49 \times 10^{-1})$
R_f-L_f/Ω	$1.29 \times 10^{-2} (8.11 \times 10^{-3})$	$9.11 \times 10^{-3} (3.01 \times 10^{-3})$	$7.11 \times 10^{-3} (1.24 \times 10^{-3})$	$4.69 \times 10^{-3} (1.70 \times 10^{-3})$	$4.92 \times 10^{-3} (2.22 \times 10^{-3})$
Y_0-L_f/Ω^{-1}	$3.460 (5.11 \times 10^{-1})$	$3.104 (6.09 \times 10^{-1})$	$3.558 (6.58 \times 10^{-1})$	$3.036 (8.03 \times 10^{-1})$	$4.55 (1.3)$
$a-L_f$	$9.85 \times 10^{-1} (8.21 \times 10^{-2})$	$9.50 \times 10^{-1} (7.47 \times 10^{-2})$	$9.21 \times 10^{-1} (7.05 \times 10^{-2})$	$9.86 \times 10^{-1} (1.12 \times 10^{-1})$	$8.85 \times 10^{-1} (1.36 \times 10^{-1})$
总误差	3.81×10^{-3}	8.30×10^{-4}	4.95×10^{-4}	7.68×10^{-4}	2.14×10^{-4}
参数	15 A	17.5 A	20 A	22.5 A	25 A
H_{FR}/Ω	$7.72 \times 10^{-4} (1.14 \times 10^{-4})$	$8.16 \times 10^{-4} (1.01 \times 10^{-4})$	$9.04 \times 10^{-4} (4.89 \times 10^{-5})$	$8.64 \times 10^{-4} (6.03 \times 10^{-5})$	$8.53 \times 10^{-4} (3.24 \times 10^{-5})$
R_f-H_f/Ω	$2.41 \times 10^{-3} (2.27 \times 10^{-3})$	$2.32 \times 10^{-3} (2.30 \times 10^{-3})$	$1.92 \times 10^{-4} (2.21 \times 10^{-4})$	$1.89 \times 10^{-4} (3.28 \times 10^{-4})$	$1.63 \times 10^{-4} (1.05 \times 10^{-4})$
Y_0-H_f/Ω^{-1}	15.58(18.76)	12.42(14.16)	$8.06 \times 10^{-1} (1.154)$	1.794(3.68)	$2.26 \times 10^{-1} (5.94 \times 10^{-1})$
$a-H_f$	$4.80 \times 10^{-1} (1.37 \times 10^{-1})$	$5.12 \times 10^{-1} (1.33 \times 10^{-1})$	$8.32 \times 10^{-1} (1.76 \times 10^{-1})$	$7.78 \times 10^{-1} (2.62 \times 10^{-1})$	$1.054 (3.15 \times 10^{-1})$
R_f-M_f/Ω	$9.14 \times 10^{-4} (5.46 \times 10^{-4})$	$1.37 \times 10^{-3} (9.11 \times 10^{-4})$	$6.45 \times 10^{-4} (6.71 \times 10^{-4})$	$1.02 \times 10^{-3} (1.09 \times 10^{-3})$	$1.04 \times 10^{-3} (9.96 \times 10^{-4})$
Y_0-M_f/Ω^{-1}	83.32(41.79)	61.4(39.61)	105(59.21)	86.7(47.82)	92.69(43.79)
$a-M_f$	$1.213 (2.54 \times 10^{-1})$	$1.126 (2.39 \times 10^{-1})$	$1.325 (3.84 \times 10^{-1})$	$1.27 (3.79 \times 10^{-1})$	$1.306 (3.30 \times 10^{-1})$
R_f-L_f/Ω	$4.43 \times 10^{-3} (2.07 \times 10^{-3})$	$4.13 \times 10^{-3} (2.59 \times 10^{-3})$	$7.27 \times 10^{-3} (9.59 \times 10^{-4})$	$7.97 \times 10^{-3} (1.57 \times 10^{-3})$	$1.06 \times 10^{-2} (1.48 \times 10^{-3})$
Y_0-L_f/Ω^{-1}	4.533(1.159)	4.809(1.736)	7.593(1.818)	9.228(2.695)	11.78(2.056)
$a-L_f$	$8.90 \times 10^{-1} (1.29 \times 10^{-1})$	$8.83 \times 10^{-1} (1.76 \times 10^{-1})$	$6.76 \times 10^{-1} (5.29 \times 10^{-2})$	$6.45 \times 10^{-1} (6.78 \times 10^{-2})$	$5.89 \times 10^{-1} (3.34 \times 10^{-2})$
总误差	1.93×10^{-4}	8.68×10^{-4}	1.34×10^{-3}	4.89×10^{-4}	4.48×10^{-3}

4 实验结果分析与讨论

4.1 高频段(10 kHz~100 Hz)

对图4实测点的直观分析可知:实验起始点无明显差异,系统电阻值 H_{FR} 近似相等,其值的大小主要取决于Nafion112膜电极三合一(MEA)上的湿润程度;各负载电流下的EIS变化趋势近似,均呈现与实轴成 45° 直线向上走势。此现象被称之为高频区域 45° 直线分支变形(distortion),同已有报道符合,文献[19]指出, 45° 直线分支是多孔电极的典型

代表,平面电极中不存在,其与法拉第电流过程及阴极电极侧质量传输限制无关,由双电荷层充电效应和质子传输效应占主导。

对表2拟合数值的具体分析可知: H_{FR} 差异不明显,其均值为 $0.814 \text{ m}\Omega$; R_f-H_f 可用以表示电荷和质子转移阻抗,包含质子和电子在部分催化层的转移。所涉及的阻抗包含膜阻抗、扩散层及部分催化层的接触阻抗^[10]。从拟合数据中可得其值随着负载的增大呈总体下降趋势,表明负载电流增强使得

电极表面处的粒子活度提高, 有利于电荷通道和质子通道阻力的减小; Y_0-H_F 反映双电荷充电效应情况, 其拟合数据随着负载电流的增加呈现先上升的趋势, 并在 17.5 A 过后急剧下降。这种先增大后减小的态势表明在小于 15 A 负载电流下运行时, 气体温度和湿度以及电池运行温度和阴极生成水都维持在较稳定状态, 气体传输通道阻力只受扩散层活跃度影响, 气体需求随着负载的增加而不断提高, 降低了气体传输通道阻力。而在大电流负载(17.5 A 以上)情况下, 阴极生成越来越多的水阻碍了反应气体的传输, 这一影响迅速成为无法忽略的因素, 使阻力急剧增加。

4.2 中频段(100 Hz~5 Hz)

对图 4 实测点的直观分析可知: 此段出现较为理想的半圆弧状曲线, 随着负载电流的增加, 圆弧半径急剧减小, 大于 10 A 后, 圆弧半径逐渐维持在相对恒定的范围内(约 2 m Ω)。催化剂层表面的活性可由中频段圆弧所反映出的信息得到。

对表 2 拟合数值的具体分析可知: Y_0-M_F 总体表现为在负载电流从 2.5 A 升至 10 A 过程中急剧增大, 而在 10 A 后进入一个较稳定的区域(80~10 Ω^{-1}) 波动; $a-M_F$ 维持相对恒定, 其均值为 1.242, 根据式(5), 将 $a-M_F$ 换算成频率因子 $n=0.8$, 即单池在中频段始终呈现较理想的电容状态(理想电容状态时 $n=1$), 这表明催化层表面的双电荷层充电效应维持在相对稳定的状态; Y_0-M_F 和 $a-M_F$ 的特性共同反映了在负载电流较小时, 随着负载需求的增加, 催化层表面需催化分离出越来越多的电荷以满足不断增加的负载电流, 催化层活化极化现象占主导因素; 当负载电流继续增加时, 反应生成的液态水限制了反应气在扩散层中的流动及电荷转移到外电路的能力, 这一现象逐渐掩盖了活化极化现象, 造成在高于 10A 时中频区呈现理想电容形态。

4.3 低频段(5 Hz~0.1 Hz)

对图 4 实测点的直观分析可知: 随着负载的增大, 中频段半圆弧开始变形, 第 2 半圆弧逐渐显现。当负载增加至 15 A 以上时, 低频段半圆弧半径明显增加, 各点对应的实轴数值大小显著增大。此频率段对应于氧的气相扩散(mass transfer)过程^[20]。阴极支撑层的阻抗从阻抗谱的低频区得到。当生成的液态水开始在阴极聚集时, 低频段半圆弧就会出现, 此现象可被称之为低频弛豫过程^[7]。

对表 2 拟合数值的具体分析可知: Y_0-L_F 在

2.5~10 A 范围内稳定在 3.29 Ω^{-1} 上下, 10 A 后逐渐增大, 17.5 A 后显著增大; 随着负载电流的增加, 参数 $a-L_F$ 有逐渐减小趋势(0.985~0.589), 其相应的频率因子从 0.627 过渡到 0.375。低频段 Q 的 2 个相关参数的变化表明, 池在低频段处于从理想电容向浓差极化阻抗变化的中间过程。当负载电流大于 17.5 A 后, Y_0-L_F 的增大及 $a-L_F$ 的下降变得尤为明显, 即单池呈现显著的浓差极化现象。这是由于大负载运行时, 阴极产生大量的液态水并聚集, 阻碍了空气向支撑层/催化剂层的传递, 即气体的有限扩散被阻碍, 导致电池在大电流密度下的性能损失^[8]。若电流继续加大, 浓差极化现象将会更为显著, 有文献表明, 一旦支撑层被水淹, 此半圆弧将会占据整个 EIS 的大部分, 这是造成低电势时 PEMFC 电流极限的主要原因^[7]; R_F-L_F 数值表现为先减小后增大, 表明在一定负载范围(0~10 A)内, 阴极侧生成的水提高了 MEA 阴极侧的湿润度, 阴极气体扩散层的活跃度也有所提高, 从而有利于气体的扩散, 扩散阻力逐渐降低。而大于 10 A 时水在阴极侧聚集的负面影响开始逐渐显现。另外, 各频率段 Y_0 参数值的拟合误差随着负载电流的增加而显著增大, 也与液态水在阴极侧的堆积有关。

5 结论

1) 测试平台能够精准的控制供给 PEMFC 用的氢气和空气的压强、流量、温度和湿度大小, 从而保证在负载电流变化时其他运行参数的稳定。FRA 独立发送干扰信号并通过与测试平台之间的通信接收 PEMFC 反馈回来的 EIS 数据。这样的设计有利于减小了测试平台和直流电源等外部设备对 FRA 运行的干扰, 使测得的 EIS 与电流密度之间保持最大关联度, 相关数据更为真实可信。

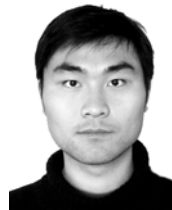
2) 采用 R(RQ)(RQ)(RQ)形式的 ECM 来拟合 EIS 不仅可得到吻合度更高的拟合结果, 同时也可更为精细的反映出各频率段电化学反应过程所对应的数据变化趋势, 从而更有利于后续分析与研究工作的开展。

3) 高、中和低频段拟合数据和 EIS 实测点具有较高的吻合度。此单池在高频段呈现出 45° 直线分支变形, H_{FR} 值和曲线变化趋势随负载电流变化的影响较弱, 说明 MEA 湿润度对 H_{FR} 影响较小; 不同的电流密度和阴极生成水量多少和分布情况作用在具体对象(MEA 湿润度、气体通道阻力、电

荷传输阻力、质子转移阻力,催化层活跃度和阴极水淹程度)上,可不同程度的影响各频率段 Y_0 和 α 值;大电流密度下低频段半圆弧曲线尤为明显,这是由于阴极支撑层逐渐被水淹而造成的。

参考文献

- [1] 李奇,陈维荣,刘述奎,等.多变量 H_∞ 次优控制在质子交换膜燃料电池压力控制系统中的应用[J].中国电机工程学报,2010,30(20):123-128.
Li Qi, Chen Weirong, Liu Shukui, et al. Application of multivariable H_∞ suboptimal control for proton exchange membrane fuel cell pressure control system[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(20): 123-128(in Chinese).
- [2] 卫东,郑东,郑恩辉.空冷型质子交换膜燃料电池堆温湿度特性自适应模糊建模与输出控制[J].中国电机工程学报,2010,30(23):114-120.
Wei Dong, Zheng Dong, Zheng Enhui. Temperature-humidity characteristics modeling and output control based on adaptive fuzzy method for proton exchange membrane fuel cell stack[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(23): 114-120(in Chinese).
- [3] 李文安,杨立军,杜小泽,等.阳极加湿对质子交换膜燃料电池性能的影响[J].中国电机工程学报,2010,30(17):111-116.
Li Wenan, Yang Lijun, Du Xiaoze, et al. Influences of anode humidification on polymer electrolyte membrane fuel cell performance[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(17): 111-116(in Chinese).
- [4] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学出版社,2002:50-70.
Cao Chunan, Zhang Jianqing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 50-70(in Chinese).
- [5] Yuan X, Wang H, Sun J C, et al. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(17): 4365-4380.
- [6] 范宝安,刘祥丽,朱庆山.交流阻抗谱法研究燃料电池的极化阻力[J].电源技术,2009,33(4):251-253.
Fan Baoan, Liu Xiangli, Zhu Qingshan. Investigation of polarization resistance of fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Chinese Journal of PowerSources, 2009, 33(4): 251-253(in Chinese).
- [7] Ciureanu M, Roberge R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells—experimental diagnosis and modeling of air cathodes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(17): 3531-3539.
- [8] Sorensen T S, Kjelstru S. A simple Maxwell-Wagner-Butler-Volmer approach to the impedance of the hydrogen electrode in a Nafion fuel cell[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 248(2): 355-375.
- [9] Andreaus B, McEvoy A J, Scherer G G. Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(13-14): 2223-2229.
- [10] Guo Q, Cayetano M, Tsou Y. Study of ionic conductivity profiles of the air cathode of a PEMFC by AC impedance spectroscopy [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): 259-261.
- [11] Yuan X Z, Sun J C, Wang H, et al. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack: prt I: stack impedance[J]. Power Sources, 2006, 161(2): 920-928.
- [12] Boillot M, Bonnet C, Jatroutakis N, et al. Effect of gas dilution on PEM fuel cell performance and impedance response[J]. Fuel Cells, 2006, 6(1): 31-7.
- [13] Hakenjos A, Zobel M, Clausnitzer J. Simultaneous electrochemical impedance spectroscopy of single cells in a PEM fuel cell stack [J]. Power Sources, 2006, 154(2): 360-366.
- [14] 杜文朝,张立炎,全书海.基于内阻测试的质子交换膜含水量软测量研究[J].通信电源技术,2009,26(2):14-17.
Du Wenchao, Zhang Liyan, Quan Shuhai. Research of indirect measurement PEM moisture based on impedance testing[J]. Telecom Power Technology, 2009, 26(2): 14-17(in Chinese).
- [15] 衣宝廉.燃料电池——原理·技术·应用[M].北京:化学工业出版社,2003:1-10.
Yi Baolian. Fuel cell—principle, technology and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1-10(in Chinese).
- [16] 史美伦.交流阻抗原理及应用[M].北京:国防工业出版社,2001:1-5,21-22.
Shi Meilun. AC impedance spectroscopy principles and applications [M]. Beijing: National Defence Industrial Press, 2001: 1-5, 21-22(in Chinese).
- [17] Yuan X Z, Sun J C, Wang H, et al. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack: part II: individual cell impedance [J]. Power Sources, 2006, 161(2): 929-937.
- [18] 郭建伟,毛宗强,徐景明.采用交流阻抗法对质子交换膜燃料电池(PEMFC)电化学反应行为的研究[J].高等学校化学学报,2003,24(8):1477-1481.
Guo Jianwei, Mao Zongqiang, Xu Jingming. Studies on the electrochemical behavior of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEM FC) by AC impedance method[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(8): 1477-1481(in Chinese).
- [19] Eikerling M, Kornyshev A A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 475(2): 107-123.
- [20] Basu S. Recent trends in fuel cell science and technology[M]. New Delhi: Anamaya Publishers, 2007: 32-35.



鲜亮

收稿日期:2010-10-12。

作者简介:

鲜亮(1985),男,主要从事燃料电池系统建模、燃料电池系统控制与算法、燃料电池内部机理、燃料电池混合动力供电系统、电力电子与电力传动等方面的研发工作, xianliang85@163.com。

(责任编辑 王剑乔)