

DOI: 10.13208/j.electrochem.180854

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 687-696

Artical ID:1006-3471(2018)06-0687-10

Http://electrochem.xmu.edu.cn

电化学阻抗谱在 质子交换膜燃料电池动态的先导应用

郭建伟, 王建龙*

(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 通过分析电化学阻抗(EIS)在质子交换膜燃料电池(PEMFC)动态应用, 本文指出制约 EIS 工具发展的瓶颈问题. EIS 高频电阻确定电池内阻已成普遍方法, 但仅在小电流电池可以应用; 低频分析因涉及物质传输仍是难点和重点; EIS 改进型 Randles 等效电路分析已初步建立, 并深入至物质传输-反应、电池操作/衰减、高温电池研究; EIS 正发展为电堆分析工具、电动汽车控制核心. 然而多学科交叉的暂态 EIS 发展, 仍是前沿突破难点.

关键词: 交流阻抗谱; 质子交换膜燃料电池; 动态运行; 电动汽车; 等效电路

中图分类号: O646; TM911.4

文献标识码: A

质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)是电动汽车的理想动力源. PEMFC 采用 H_2 、氧气(空气)分别为阳极、阴极原料, 通过 Pt 催化剂的催化产生电能, 目前主要技术难点为降低 Pt 催化剂用量、提高电池功率密度及运行寿命.

对 PEMFC 认识长期局限于放电曲线及有限物理表征手段, 传统电化学循环伏安(CV)、线性伏安(LSV)方法, 仅可评估电池静态的催化活性位、电化学活性面积, 远不能认识电池动态. 电化学交流阻抗谱(electrochemical impedance spectrum, EIS)具有全面反映电化学过程、物质传输优势, 已初步应用于 PEMFC 动态放电研究^[1-3]. 然而, 动态 PEMFC 的复杂性以及 EIS 在 PEMFC 测量、分析的困难, 导致两者结合任务艰巨. 为此, 本文结合近年相关研究, 针对 EIS 在 PEMFC 动态应用分析, 以明确发展方向, 指明 EIS 的先导应用过程.

1 电化学阻抗在动态燃料电池的应用分析

1.1 EIS 测量原理

经典 EIS 测量原理如下: 对稳定电化学线性系统 M, 如输入角频率 ω 的正弦波电信号(电压或电流) X 为激励信号, 则相应地在系统 M 中会输出角

频率也是 ω 的正弦波电信号(电流或电压) Y , Y 和 X 具有如下关系:

$$Y = G(\omega)X \quad (1)$$

其中, $G(\omega)$ 为系统 M 频响特性, 由 M 内部结构决定, 如扰动信号 X 为正弦电流信号, 而 Y 为正弦波电压信号, 则称 G 为系统 M 阻抗; 如扰动信号 X 为正弦电压信号, 而 Y 为正弦波电流信号, 则称 G 为系统 M 的导纳. 如将不同频率下的阻抗用复电阻实部、虚部表示, 则构成常用的 Nyquist 图. 为保证 EIS 测量有效性, 电极系统必须满足: 1) 因果性条件, 响应信号须由输入扰动信号引起; 2) 线性条件, 扰动信号与响应信号成线性关系; 3) 稳定性条件, 电极在测量过程中保持稳定^[4].

经典 EIS 主要基于单电极上腐蚀体系研究, 与 PEMFC 两电极的放电体系截然不同, 导致两者结合出现一系列偏差. 现有 EIS 无论采用电压还是电流扰动, 对 PEMFC 动态研究均习惯性称为阻抗. 从 PEMFC 动态看, 其稳定性要求是 EIS 测量基础. 一般而言, PEMFC 至少要保证 20 分钟以上稳定输出, 方能满足测量基本要求. 为探索 EIS 测量最优性, 人们已研究了 EIS 最大测量时间、最小测量圈数、稳定圈数、最大稳定时间、圈数分布等参数^[5], 也通过正交实验设计 PEMFC 工况, 探索 EIS 稳定

收稿日期: 2018-09-25, 修订日期: 2018-11-06 * 通讯作者, Tel: (86-10)80194009, E-mail: wangjl@mail.tsinghua.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 5173084, No. 21776158)和国家重点研发计划(No. 2016YFB0101200)资助

性测量^[6],并分析了 EIS 对 PEMFC 工况敏感性^[7],表现出 EIS 与 PEMFC 动态的强耦合特征.在满足稳定性的情况下,因果性条件较易满足,但对线性条件,常规电极测量扰动信号振幅基本在 5~20 mV,该信号常常过低不能扰动电池,而振幅过高则会破坏电池稳定性.由于 EIS 振幅对电池全电位区间均须恒定,所以为保持电池测量的稳定性破坏,应依据电池低放电电位(0.2 V)确定 EIS 振幅.部分研究采用电池低放电电位(0.2 V)的 5%~20% 幅度^[8],作者实验发现在 5%~10% 较为适宜,即控制在 200 mV 以下可基本维持线性条件和稳定性条件.此外,由于 EIS 低频测量时间长、电池稳定性不易保证,近来提出了在 EIS 主信号(单波)上,附加高频信号的复合测量方法,通过时间变量的傅立叶分析,消除低频失真现象^[9].由上述分析可见, EIS 对 PEMFC 动态研究仍处于前沿探索过程.

1.2 电化学仪器和 PEMFC 电池的一般连接

图 1 为 EIS 测量 PEMFC 动态工况的电路图,电池以中间 Randles 电路代替,包括理想电动势 E_n 、膜电阻 R_m 、反应电阻 R_c 和电容 C_d , R_c 和 C_d 为电化学反应的法拉第电阻、非法拉第电阻.从放电回路看,电池稳态工作时,由 R_m 和 R_c 构成的电池内阻变化不大,负载电阻高、低将决定回路中的低、高电流;从测量回路看,外加交流信号同时施加于并联的电池、负载(R_{load}),EIS 所测阻抗为两者并联阻抗、趋向于支路较低阻抗^[10].因此,仅当电池小电流放电时, EIS 所得电阻是电池内阻,而电池中、高电流放电时所得电池内阻偏差较大.目前,部分电化学仪器通过类二极管的单向电流导通设计,截止负载响应,使电池动态测量精度大为提高,但其应用并不多见.

由于 PEMFC 仅含阳极、阴极二电极,对其电

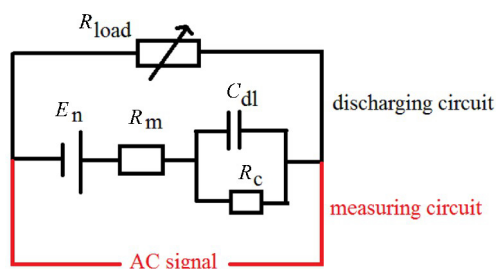


图 1 EIS 测量 PEMFC 动态时的电路图

Fig. 1 Typical circuit diagram for EIS measurement on dynamic of PEMFC

化学三电极测量可采用如下方式:

1) 在 PEMFC 上构造三电极:将电池阳极、阴极分别作为辅助电极、工作电极,并在电池安装内置型(三明治)、外置型参比电极.图 2A 示出内置型参比电极构造,将铂丝置于两层 Nafion 膜间并热压固定,外部采用动态氢参比电极(DHE)^[11],该法不足在于双层膜改变膜电极结构,不能真实反映电池运行.图 2B 示出外置型参比电极构造,在电池阳极膜边缘设置盐桥或参比电极^[12-13],该法不足在于电池几何参数限制使参比电极安装困难.另外,水对 Nafion 膜质子传导率的影响、参比电极边缘位置,使参比电极与工作电极间电压降较高.

采用外置型参比电极,图 2C 示出在 5 个串联电池构成电堆上,第三节子电池(标记为 SC3)的阴极、阳极、全电池 EIS 图谱^[13],初步揭示出高阴极阻抗、低阳极阻抗现象,另外,全电池的高频阻抗起点与阳极低频端阻抗接近,极可能表明阳极传质作用对整体电池制约.三电极测量具有理论澄清的意义,但难以在电池以及电堆上扩展应用.

2) 将电池二电极视为准三电极体系:该法将电池阳极做为辅助电极、参比电极,电池阴极为工作电极,是主流测量方法.其优点是可不改变电池结构,较易延展至电堆;不足在于仅可保证电池测量,电池阴极、阳极信息欠缺.作者认为该应用具有合理性,其理论基础概括如下:绝对氢标电位 $\varphi_0 = 0 \text{ V}$ (Pt, 1 atm $\text{H}_2/1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}^+$, 25 °C),由于电池阳极氢压在 1~2 atm 间, H^+ 浓度由 Nafion 膜含水率决定,如忽略阳极 H_2 、 H^+ 浓度、工作温度变化,则视电池阳极电位可近似为 0,满足参比电极稳定性条件.从电池动态看,阴极氧还原反应是极化主体、过电位较高,而阳极氢氧化反应过电位偏低(高电流密度下, $\eta < 50 \text{ mV}$),表明阳极为准参比电极并可在全电流范围应用.即使如此,该测量仍应考虑限制条件,如阳极采用非 Pt 催化剂、 H_2 燃料饥饿、电池低温启动时,阳极均不满足参比电极条件,不能直接应用.

1.3 EIS 在 PEMFC 电池动态中的一般应用

获取电池动态的 EIS 谱后,一般采用两种分析方法:

1) 简单应用法:在 Nyquist 图实轴直接确定高频、低频电阻,分别对应膜电阻(电池内阻)、阴极极化阻抗或传输阻抗.该法简单易行,但难以深入电池结构.

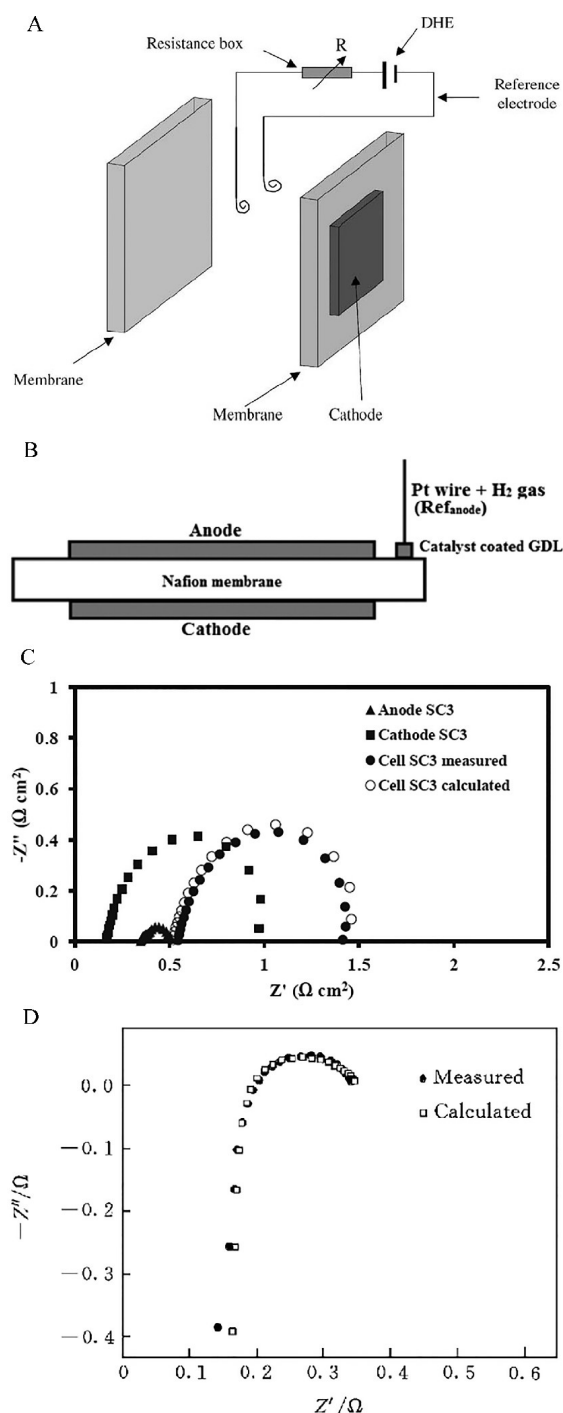
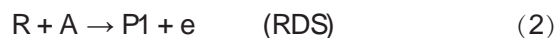


图 2 A. 电池内参比电极的安装^[11]; B. 电池外参比电极的安装^[13]; C. 阴极、阳极、全电池的 Nyquist 图^[13]; D. 实际电池运行时的交流阻抗谱(实心、空心分别对应实测、模拟阻抗)^[10]

Fig. 2 A. The installation for inner reference electrode on cell^[11]; B. The installation for outer reference electrode on cell^[13]; C. Nyquist plots for cathode, anode and total cell^[13]; D. EIS data for practical dynamic cell (the solid and open symbols represent the measured and fitted data, respectively)^[10]

高频点电阻: 电池实际测量时, 高频状态 (1 MHz~10 kHz) 下 EIS 常表现出第四象限的电感 (图 2D), 由于多数电池 EIS 测量采用图 1 形式, 电感可能来自电池外部测量导线及负载, 因此 Randles 等效电路应串联电感 L, 以提高拟合精确度. 另一方面, 电感也可能由电池内部多孔电极的催化效应引起:



其中, R, A 为反应物, P₁ 为中间产物, A, P 为最终产物. 上述反应的特点为产物 A 也是速度控制反应 (2) 的反应物^[4], A 在式 (3) 增加将推动式 (2) 正向进行, 促使 A 在式 (3) 的进一步增加, 因而其正反馈效应加速电感产生. 在 PEMFC 中, 水作为反应产物, 会与 H⁺ 缔合形成 H⁺ H₂O, 加速 H⁺ 在 Nafion 膜传递并决定电化学反应三相区, 与式 (2) 的速度控制作用相近, 从而水是产生内部感抗的关键^[10]. 然而, 水在电池环境的离散效应在高频分析甚为困难^[10], 同时由于 Nafion 膜的质子传导效应出现于高频, 且高频不依赖于阴极氧传输^[14], 所以多数研究将高频与实轴交点的实值电阻, 归于电池膜电阻 (电池内阻)^[15]. 由图 1 分析可见, 由于负载影响, 仅当电池小电流放电时, EIS 所得电阻是电池内阻, 而电池中、高电流放电时所得电池内阻偏差较大.

低频点电阻: 低频点电阻可简单定义为低频弧与实轴交点的实值电阻, 并归于电池阴极反应电阻或传质电阻, 直接应用. 然而低频现象复杂, 是电池-EIS 研究重点和难点, 部分研究发现动态电池会产生双弧, 从而可将阴极反应电阻、传质电阻分别在中频、低频对应^[16], 亦发现低频双弧仅在阴极空气输入时产生, 表现出强烈的物质传输影响^[8].

模型-实验同时表明, 膜和阴极气体扩散层的水传递, 影响低频点电阻并产生低频电感^[15], 可能由 Nafion 含水量及 Pt 氧化物引起^[17]. 作者近期实验发现, EIS 采用电压扰动模式, 电池采用恒流放电模式难以产生低频电感, 但电池采用恒压放电模式, 低频电感将在电池全电流操作区间产生. 由以上研究可见, 低频点电阻由于涉及水平衡、氧传输, 简单应用难以深化. 由于电感的驰豫性特征并直接相关于电催化效应, 低频电感与物质传输模型的结合, 将可能为全面分析电池物质平衡提供契机.

2) 等效电路法: 假设等效电路并拟合 EIS 图

谱,根据误差判断电路适用性,进而分析电路元件与电池过程关系.该法难点在于电池动态阻抗包含多个传输、电化学反应,元件对应困难.作者课题组研究表明,即使阳极采用甲醇原料,参比电极稳定性难以保证,但通过改善电池结构及操作,考虑阳极变化的等效电路仍能把握电池动态^[18-19].对氢-空电堆的研究表明,复杂等效电路仍能评估电池动态、衰减性能^[20],从而该法具有独特优势.

作者通过电化学分析,认识等效电路的建立及延展.传统意义上,电荷在双电层界面积累、转移产生“非法拉第电流”;仅当双电层界面电荷积累到一定电位,电化学反应发生,产生“法拉第电流”,从而电阻可区分为“非法拉第电阻”(C)、“法拉第电阻”(R).理想电化学反应可用图 3A 的 R_c 并联电路表示,其阻抗谱为第一象限的容抗弧,当频率 ω 无限大时,电容“通交流阻直流”使电路短路,体系阻抗处于原点;当 ω 无限小时趋于直流、电容断路,所得阻抗为反应电阻 R ;随中间频率 ω 变化, R_c 表现出中间半圆弧特征.当附加溶液电阻或接触电阻 R_m , R_c 并联电路与 R_m 串联会形成最简单的实用阻抗 (图 3B).考虑 PEMFC 的电源特性以及阴极主导特点,可附加理想电动势 E_n , 构成适用于 PEMFC 的 Randles 等效电路 (图 3C)^[21].目前,多数 PEMFC 等效电路均为基于 Randles 电路改进,拟合 EIS 图谱并不困难.

在以上基础上,则可拓展 PEMFC 动态的 EIS 等效电路.图 4(A)通过改进型双 Randles 电路,考虑电池阳极反应、阴极扩散阻抗 Z_w (Warburg 阻抗) 影响,拟合结果表明阴极扩散决定低频点电阻,与简单应用吻合^[14].图 4(B)在 Randles 电路上,考虑流道阻抗 $[R_c]_{\text{channel}}$ 支路,揭示阴极流道对传输影响^[8];图 4(C)采用改进 Randles 电路,考虑一般性传输 $[R_c]_{\text{transfer}}$ 、电感等因素影响^[22],发现在电池低电流用 Randles 电路,高电流用双 Randles 电路 (图 4(D)),拟合结果良好^[23].图 4(D)探索了新型、高温燃料电池等效电路,在高频、中频、低频分别探索非法拉第过程和法拉第过程,通过考虑电感贡献,初步确定阳极反应、阴极反应、传质的协同^[24].上述等效电路的建立,为分析电池动态提供了机遇.

2 EIS 在 PEMFC 动态的应用进展

EIS 简单应用、等效电路应用已对电池动态取得阶段性进步,并深入至电堆、电动汽车、模型的研究.

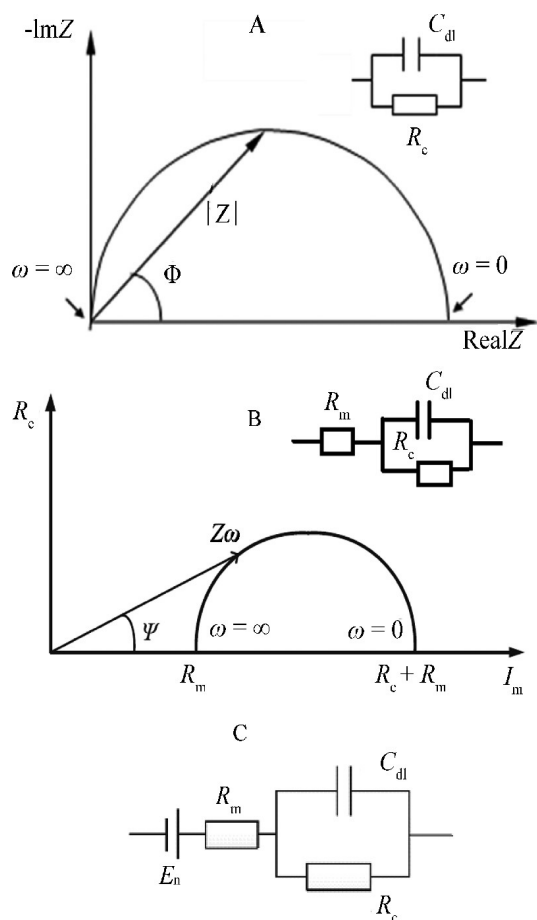


图 3 A. 理想 EIS 图谱; B. 考察溶液电阻的 EIS 图谱; C. 燃料电池用 Randles 等效电路

Fig. 3 A. The ideal EIS curves; B. The EIS curves with solution resistance; C. The Randles equivalent circuit applied for fuel cell

2.1 对阴极氧传输的研究

电池中氧传输主要通过阴极流道、气体扩散层、催化层顺序进行.如前所述,氧传输主要相关于 EIS 低频点电阻或相应等效电路分析. EIS 通过 Randles 电路 (图 3C),发现膨胀石墨板流道与阴极气体扩散层 (gas diffusion layer, GDL) 的高接触电阻,为两者过度挤压影响氧气传输所致^[25].通过可视化单池,发现 2 mm 流道深度的电池性能最优, EIS 简单应用发现该电池总电阻最低^[26].进而, EIS 发现电池性能劣化原因,为 GDL 与透明板内流道的高接触电阻,确定了因螺栓预装时引起的透明板变形因素^[27].采用图 4(B)等效电路,通过改变电池空气计量比,研究 EIS 低频点电阻与电池内阻的差值,并通过零维反应器,发现电池在中等电流前,低频点电阻即与氧传输受限相关,可能原因在

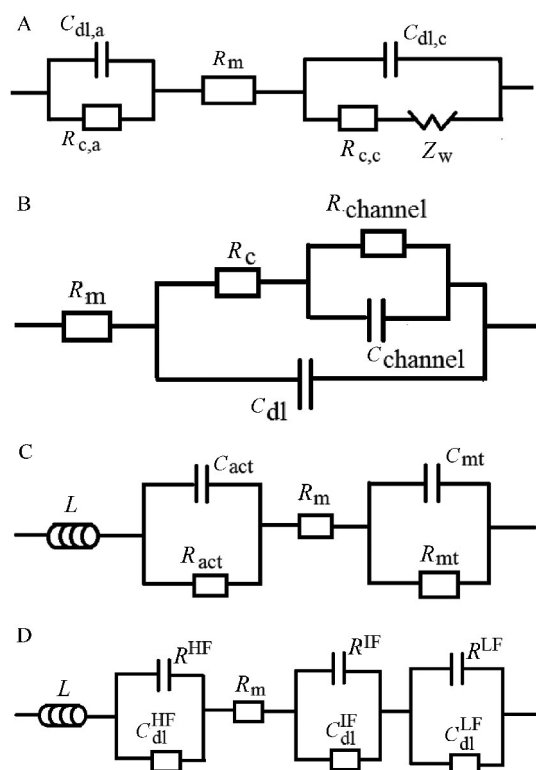


图4 A. 考虑阳极反应、阴极传输的双 Randles 电路; B. 考虑阴极流道传输的 Randles 电路; C. 考虑电感、反应、物质传输的 Randles 电路; D. 高温燃料电池电路 (R_m 、 L 分别代表膜电阻、电感, C_d 、 R_c 分别代表双电层电容、反应电阻; 下标含 a、c、act 分别代表阳极、阴极、总电池, 下标含 channel、mt 分别代表流道、物质传输, 上标 HF、IF、LF 分别代表高、中、低频, Z_w 为物质传输的 Warburg 电阻抗)

Fig. 4 A. The double-Randles circuit with anodic reaction and cathodic mass transfer; B. The Randles circuit with mass transfer in cathodic flow field; C. The Randles circuit with inductance, reaction and mass transfer; D. The circuit for high temperature fuel cell. (R_m and L are membrane resistance and inductance, respectively, C_d and R_c are double-layer capacitance and reaction, respectively. The subscripts with a, c and act represent anode, cathode and total cell, respectively. The subscripts channel and mt represent flow field and mass transfer, respectively. The superscripts HF, IF and LF are high, inter and low frequencies, respectively. Z_w is Warburg resistance relating mass transfer)

于流道中氧对流供给形式,使氧传输在催化层、扩散层受阻^[9]。上述研究均揭示出 EIS 对流道部件、氧传输的指导性价值。

与同步 X-射线放射技术结合, EIS 采用附加 Warburg 阻抗的 Randles 等效电路, 发现在阴极扩散层 (GDLs) 内添加厚微孔层 (micro porous layers, MPLs), 利于减小 GDL 含水量^[28]; 采用图 4(C) 等效电路, 发现 MPL 通过压力阻滞阴极水排出、加速水反渗透到阳极, 使膜润湿而减小欧姆电阻 (R_m), 添加 MPL 可提高小、中电密, 但在高电密下使阳极水淹、传输劣化^[22]。EIS 通过高、低频对比, 发现 GDLs 上采用涂覆多孔层^[29]、多孔亲水传输板^[30]时, 利于电池内加湿。

EIS 和软 X-射线可视化技术结合, 表明氧传质受阻主要与催化层内部、附近水淹相关^[31]。EIS 与物理模型结合, 经算法运算后发现, 阴、阳两极均遵守 Tafel 方程时, EIS 整体拟合准确^[32], 由于 Tafel 方程仅适用于中等极化电位区, 约对应于阴极氧传输-氧还原反应动力学混合控制, 所以氧传输并没有表现出强控制作用。上述 EIS 研究均揭示出膜电极内部氧传输-氧还原反应的关联性, 指明了电池改进方向。

2.2 对电池操作的研究

EIS 对电池操作提供核心表征手段。对阴、阳极敞开电池体系, EIS 发现低温低压活化可扩大三相界面^[33], 采用附加电感 L 的 Randles 等效电路, 发现气体入口压力、空气计量比分别影响电池低、中高电流^[6]。EIS 通过简单应用、双 Randles 等效电路应用, 发现阴极高背压利于提高传质、导电率、电池性能^[34-35]。对自加湿、阳极封闭型电池, EIS 发现高空气计量比使膜干燥、提高传输电阻并使 N_2 在阳极积累, 在阳极高排气量时传质影响显著^[36]。对阴极开放、阳极封闭的电池体系, EIS 简单应用并结合气相色谱, 发现电池主要性能障碍是阳极排氢时, 水代替了氮气, 促使阳极水淹和阴极干燥同时出现^[37]。

EIS 是电池衰减的核心评估手段, 在电池中采用加速衰减实验, EIS 揭示了 120 小时后的低频阻值升高现象, 与 Pd/C 催化剂衰减相对应^[38]。CV 和 EIS 简单应用联合发现, 电池性能在衰减后可部分恢复, 可归于动力学、传质恢复过程, 其中, 电化学活性面积恢复是由于铂氧化物还原、分离铂在碳表面的再吸附过程; 传质电阻恢复可归于碳表面亲水氧化物还原、微观结构变化, 削弱水淹现象^[39]。采用不同车载循环工况加速衰减, EIS 发现电池可恢复特征^[40]。EIS 采用图 4(C) 等效电路测试 MEA,

发现模拟车用工况 1000 次循环后,低频电阻升高现象^[41]。电池经历 1800 次起停循环后,EIS 通过双 Randles 等效电路分别对应阴、阳极,发现欧姆阻抗提升 35%、阴极传质阻抗提升 90%,结合 SEM 发现为阴极催化层损伤所致^[42]。电池 900 小时衰减实验后,EIS 发现催化层微观结构、膜失效分别是衰减、MEA 失效根源^[43]。当电池阴极开放,EIS 表明催化层失效不可恢复^[44],CV 和 EIS 表明操作压力反复变化,可控制膜衰减,但对催化剂衰减影响不大^[45]。针对电池故障诊断,已提出 EIS 典型频率点的模式识别方法^[46]。上述研究均揭示出 EIS 对电池三相界面、电池衰减的核心认识作用。

降低 Pt 催化剂用量、提高电池活性/稳定性是前沿发展,高温 PEMFC 是实现上述目标的可行选择。EIS 发现在高温 PEMFC 中,高 Pt 担载量 MEA 在放电峰值电位附近传质劣化,而低 Pt 担载量 MEA 在高频电阻及低频电阻均较高,表明活性点密度同时受限于氧传输-氧还原动力学^[47]。EIS 用于确定酸掺杂、空气计量比、膜类型、催化剂的影响,发现变形 EIS 极具工具性应用^[48],通过蒙特卡罗法建模,发现电池活化区出现双弧,分别为 ORR 的电荷传递和弛豫过程^[49]。上述研究均揭示出 EIS 对高温电池的指导作用。

2.3 EIS 在电堆及与电动车的联用

电池串联后形成电堆,构成电动车动力核心。EIS 通过评估电堆中膜导电率、内阻、电极动力学、催化剂利用率,保证了对水含量、电流密度、热管理等关键衰减因素认识^[40]。通过同时测量 1 kW 电堆中 40 节子电池 EIS,发现了降低电池总内阻、促进子电池均匀化的操作手段^[50];发现自制 kW 级电堆在车载工况加速老化,休整后电堆性能恢复,模拟 EIS 后发现常相位角元件值(对应电容 C)和法拉第阻抗值(对应反应电阻 R_c)减小,说明催化剂活性恢复过程^[20]。采用动态车载工况 200 周循环实验,发现电堆入口端电密严重下降、中部电密上升,EIS 采用双 Randles 等效电路,确定了引起电堆操作不均匀性的结构、材料衰减因素^[51]。阳极端封闭的电堆,EIS 通过双 Randles 等效电路,和离线气体分析仪、热成像仪联用,发现初期性能上升与阳极舱压力上升、膜润湿改善相关,之后性能下降在于物质传输损失,由水管理和阳极舱 N_2 引起^[52]。通过将电堆模型分为静态、动态,并分别关联于 Butler-Volmer 方程、EIS 等效电路(附加 L 的图 4A),

电堆模型精度大为提高^[53]。采用 EIS 和准 2D 多物理量模型联合,可用于堆健康诊断^[54],因而 EIS 已成为电堆动态应用的关键表征手段。

电动汽车工况受强烈电磁干扰、环境影响,发展车用在线 EIS 已初露端倪,现有 EIS 多集中于低压 FC 系统,已提出通过电学界面延展法开发高压 EIS 系统,满足车用电堆测量电学要求^[55]。电动车 DC/AC/DC 转换器可实现 EIS 测量目标,利于电动车系统控制集成^[16]。结合电动汽车电路,已提出两组平行增强 DC/DC 变换器的拓朴结构,建模分析发现图 1 的 Randles 电路适合应用^[21]。上述研究均揭示出 EIS 仪器的前进步伐,EIS 将成为未来电动车的控制核心。

2.4 EIS 在电池的物理模型

EIS 应用最为理想的方法是建立数学模型,推测电极动力学,并通过模型参数测量,完美呈现阻抗谱,然而实现上述目标十分困难,主因在于 EIS 测量手段以及其和电池结构、双电极过程的关系尚不清楚。通过 EIS 的分析,建立过程模型、半过程模型是 EIS 可能的突破^[56]。另一方面,稳态测量远不能满足电动车动态运行要求,急需探索 EIS 的暂态测量及模型,部分研究已发现准稳态 EIS 测量方法:将单频率单独连续测量,并延长测量时间^[9];通过建立暂态二维物理连续流模型,EIS 模拟表明多孔电极扩散对总电池阻抗可忽略,但流道内浓度梯度变化影响强烈,发现低频电感主要由 Nafion 润湿度及 Pt 氧化物引起^[17]。基于多参数非线性自动衰减模型,可判断动态中非线性电压、电流特性,频率域内的线性、非线性动力学可纠错电池控制^[57]。快速阻抗模型,通过物理和几何变量、白金汉 PI 理论,使 EIS 直接在线应用^[58]。通过改变反应物浓度频率,并测量电位或电流信号,发现新型方法比 EIS 更为敏感^[59]。上述进展均探索了暂态 EIS 的理论和实践方法,支持了未来电动车发展。

3 结论及展望

本文论述了 EIS 和 PEMFC 动态两个前沿命题的结合性应用及问题。现有 EIS 对 PEMFC 动态应用,已初步明确(准)三电极建立过程。通过 EIS 简单应用,高频点电阻已广泛应用于确定电池内阻,但仅满足小电流电池动态测量,中高电流因涉及外部放电影响,所得内阻误差偏大。低频电阻仍难胜任分析,主要困难在于氧传输影响,并体现出氧在膜电极的分布特征。目前,已初步建立起以

Randles 电路为基础的等效电路分析,在把握物质传输-反应过程、电池操作、衰减、高温电池方面给予了前沿性支持,但仍需拓展;EIS 正发展为电堆分析工具,并正成长为电动汽车控制核心;EIS 的核心地位已在 PEMFC 中不同层面体现。

然而,EIS 对 PEMFC 动态应用仍面临艰巨挑战。EIS 工具的基础定义、要求仍需理论更新,EIS 与 PEMFC 动态的结合模式仍需探索,EIS 对 PEMFC 的过程研究、模型结合仍处初步,EIS 低频、暂态研究仍是难点和重点。上述问题的解决,急需电化学理论和实践的先导性进步,以指导多学科深层交叉、融合过程。

参考文献(References):

- [1] Shi K M (史坤明), Guo J M (郭建伟), Wang J (王佳). Impedance of oxygen reduction reaction on Pt catalyst Pt/C[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2016, 22(5): 542-548.
- [2] Cai G X (蔡光旭), Guo J W (郭建伟), Wang J (王佳). The progress of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on the study of proton exchange membrane fuel cell [J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2014, 33(1): 56-63.
- [3] Cai G X, Guo J W, Wang J, et al. Negative resistance for methanol electro-oxidation on platinum/carbon (Pt/C) catalyst investigated by an electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2015, 276(1): 279-290.
- [4] Cao C N (曹楚南), Zhang J Q (张鉴清). An introduction to electrochemical impedance spectroscopy (电化学阻抗谱导论)[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2002: 2.
- [5] Giner-Sanz J J, Ortega E M, Pérez-Herranz V. Optimization of the electrochemical impedance spectroscopy measurement parameters for PEM fuel cell spectrum determination[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174(1): 1290-1298.
- [6] Xia S X, Lin R, Cui X, et al. The application of orthogonal test method in the parameters optimization of PEMFC under steady working condition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(26): 11380-11390.
- [7] Rezaei Niya S M, Phillips R K, Hoorfar M. Sensitivity analysis of the impedance characteristics of proton exchange membrane fuel cells[J]. Fuel Cells, 2016, 16(5): 547-556.
- [8] Chandesris M, Robin C, Gerard M, et al. Investigation of the difference between the low frequency limit of the impedance spectrum and the slope of the polarization curve[J]. Electrochimica Acta, 2015, 180(1): 581-590.
- [9] Dotelli G, Ferrero R, Stampino P G, et al. Analysis and compensation of PEM fuel cell instabilities in low-frequency EIS Measurements[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2014, 63(7): 1693-1700.
- [10] Guo J W (郭建伟), Mao Z Q (毛宗强), Xu J M (徐景明). Studies on the electrochemical behavior of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) by AC impedance method[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2003, 24(8): 1477-1481.
- [11] Li G C, Pickup P G. Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(24): 4119-4126.
- [12] Engebretsen E, Hinds G, Meyer Q, et al. Localised electrochemical impedance measurements of a polymer electrolyte fuel cell using a reference electrode array to give cathode-specific measurements and examine membrane hydration dynamics[J]. Journal of Power Sources, 2018, 382(1): 38-44.
- [13] Narayanan H, Basu S. Development of simple diagnostic tool for proton exchange membrane fuel cell using reference electrodes in sub cells in series[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(18): 7659-7665.
- [14] Mainka J, Maranzana G, Dillet J, et al. S. On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 2014, 253(1): 381-391.
- [15] Mohammad S, Niya R, Hoorfar M. Process modeling of the ohmic loss in proton exchange membrane fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 120(1): 193-203.
- [16] Depernet D, Narjiss A, Gustin F, et al. Integration of electrochemical impedance spectroscopy functionality in proton exchange membrane fuel cell power converter[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(11): 5378-5388.
- [17] Futter G A, Gazdzicki P, Friedrich K A, et al. Physical modeling of polymer-electrolyte membrane fuel cells: Understanding water management and impedance spectra [J]. Journal of Power Sources, 2018, 391(1): 148-161.
- [18] Jin B D (金宝舵), Guo J W (郭建伟), Xie X F (谢晓峰), et al. Effect of operating condition on cathodic EIS parameters in a DMFC[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(11): 2258-2261.
- [19] Li J C (黎家纯), Xie X F (谢晓峰), Guo J W (郭建伟), et al. Research of AC impedance of dynamic behavior of direct methanol fuel cell[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(3): 564-568.

- [20] Yang D J(杨代军), Wang F J(汪飞杰), Li B(李冰), et al. Accelerated aging test and performance recovery analysis of PEMFC stack[J]. Journal of Tongji University(Natural Science) (同济大学学报(自然科学版)), 2015, 43(2): 273-278.
- [21] Hong P, Li J Q, Xu L F, et al. Modeling and simulation of parallel DC/DC converters for online AC impedance estimation of PEM fuel cell stack[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(4): 3004-3014.
- [22] Ferreira R B, Falcão D S, Oliveira V B, et al. Experimental study on the membrane electrode assembly of a proton exchange membrane fuel cell: Effects of microporous layer, membrane thickness and gas diffusion layer hydrophobic treatment[J]. Electrochimica Acta, 2017, 224(1): 337-345.
- [23] Latorrata S, Pelosato R, Stampino P G, et al. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the evaluation of performance of PEM fuel cells based on carbon cloth gas diffusion electrodes[J]. Journal of Spectroscopy, 2018, 3254375.
- [24] Boaventura M, Alves I, Ribeirinha P, et al. The influence of impurities in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(43): 19771-19780.
- [25] Park T, Chang I, Lee Y H, et al. Analysis of operational characteristics of polymer electrolyte fuel cell with expanded graphite flow-field plates via electrochemical impedance investigation[J]. Energy, 2014, 66(1): 77-81.
- [26] Hu M, Cao G. Research on the performance differences between a standard PEMFC single cell and transparent PEMFC single cells using optimized transparent flow field unite Part I: Design optimization of a transparent flow field unit[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(4): 2955-2966.
- [27] Hu M, Cao G. Research on the performance differences between a standard PEMFC single cell and transparent PEMFC single cells using optimized transparent flow field unite, Part II: Performance comparison and explanation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(4): 2967-2980.
- [28] Antonacci P, Leea J, Yip R, et al. Identifying water thickness in various layers in PEMFCs through EIS and X-ray radiography[J]. ECS Transactions, 2014, 61(12): 57-67.
- [29] Kong I M, Jung A, Kim M S. Investigations on the double gas diffusion backing layer for performance improvement of self-humidified proton exchange membrane fuel cells[J]. Applied Energy, 2016, 176(1): 149-156.
- [30] Wang Z Q, Qu L J, Zeng Y C, et al. Investigation of water transport in fuel cells using water transport plates and solid plates[J]. RSC Advances, 2018, 8(3): 1503-1510.
- [31] Jao T C, Sasabe T, Uemura S, et al. Temperature and humidification effect on mass transfer of PEMFC via EIS and soft X-ray measurement[J]. ECS Transactions, 2016, 75(14): 179-188.
- [32] Tant S, Rosini S, Thivel P X, et al. An algorithm for diagnosis of proton exchange membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica Acta, 2014, 135(1): 368-379.
- [33] Zhiani M, Majidi S, Silva V B, et al. Comparison of the performance and EIS (electrochemical impedance spectroscopy) response of an activated PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) under low and high thermal and pressure stresses[J]. Energy, 2016, 97(1): 560-567.
- [34] Zhang Q, Lin R, Techer L, et al. Experimental study of variable operating parameters effects on overall PEMFC performance and spatial performance distribution[J]. Energy, 2016, 115(1): 550-560.
- [35] Rohendi D, Majlan E H, Mohamad A B, et al. Effects of temperature and backpressure on the performance degradation of MEA in PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(34): 10960-10968.
- [36] Asghari S, Reza M, Khorasani A, et al. Investigation of self-humidified and dead-ended anode proton exchange membrane fuel cell performance using electrochemical impedance spectroscopy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(28): 12347-12357.
- [37] Strahl S, Husar A, Riera J. Experimental study of hydrogen purge effects on performance and efficiency of an open-cathode proton exchange membrane fuel cell system[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248(1): 474-482.
- [38] Tang Y F, Mu S C, Yu S X, et al. *In situ* and *ex situ* studies on the degradation of Pd/C catalyst for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2014, 11(5): 051004.
- [39] Zhang X, Guo L J, Liu H T. Recovery mechanisms in proton exchange membrane fuel cells after accelerated stress tests[J]. Journal of Power Sources, 2015, 296(1): 327-334.
- [40] Wang F J, Yang D J, Li B, et al. Investigation of the recoverable degradation of PEM fuel cell operated under drive cycle and different humidities[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(26): 14441-14447.
- [41] Shi W Y(石伟玉), Liu C F(刘常福), Mu J Y(慕竣屹), et al. Long term test and analysis of PEMFCs under simulation on-road load cycles[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2016, 40(1): 77-80.
- [42] Lin R, Cui X, Shan J, et al. Investigating the effect of

- start-up and shut-down cycles on the performance of the proton exchange membrane fuel cell by segmented cell technology[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(43): 14952-14962.
- [43] Liu M Y, Wang C, Zhang J B, et al. Diagnosis of membrane electrode assembly degradation with drive cycle test technique[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(26): 14370-14375.
- [44] Strahl S, Gasamans N, Llorca J, et al. Experimental analysis of a degraded open-cathode PEM fuel cell stack[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(10): 5378-5387.
- [45] Yang Y P, Zhang X, Guo L J, et al. Degradation mitigation effects of pressure swing in proton exchange membrane fuel cells with dead-ended anode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(38): 24435-24447.
- [46] Zhou S(周苏), Han Q L(韩秋玲), Hu Z(胡哲). Pattern recognition method for proton exchange membrane fuel cell fault diagnosis[J]. *Journal of Tongji University(Natural Science)* (同济大学学报(自然科学版)), 2017, 45(3): 408-412.
- [47] Su H, Jao T C, Barron O, et al. Low platinum loading for high temperature proton exchange membrane fuel cell developed by ultrasonic spray coating technique[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267(1): 155-159.
- [48] Mack F, Laukenmann R, Galbiati S, et al. Electrochemical impedance spectroscopy as a diagnostic tool for high-temperature PEM fuel cells[J]. *ECS Transactions*, 2015, 69(17): 1075-1087.
- [49] Giotakos P I. Neophytides simulation of HT-PEMFC AC impedance spectra: Relaxation impedance and identification of oxygen reduction reaction mechanism[J]. *ECS Transactions*, 2017, 80(8): 37-56.
- [50] Chen C Y, Huang K P, Yan W M, et al. Development and performance diagnosis of a high power air-cooled PEMFC stack[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(27): 11784-11793.
- [51] Shan J, Lin R, Xia S X, et al. Local resolved investigation of PEMFC performance degradation mechanism during dynamic driving cycle[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(7): 4239-4250.
- [52] Meyer Q, Ashton S, Curnick O, et al. Dead-ended anode polymer electrolyte fuel cell stack operation investigated using electrochemical impedance spectroscopy, off-gas analysis and thermal imaging[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 254(1): 1-9.
- [53] Lechartier E, Laffly E, Pera M C, et al. Proton exchange membrane fuel cell behavioral model suitable for prognostics[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(26): 8384-8397.
- [54] Chevalier S, Auvity B, Olivier J C, et al. Detection of cells state-of-health in PEM fuel cell stack using EIS measurements coupled with multi physics modeling[J]. *Fuel Cells*, 2014, 14(3): 416-429.
- [55] Homayouni H, DeVaal J, Golnaraghi F, et al. Voltage reduction technique for use with electrochemical impedance spectroscopy in high-voltage fuel cell and battery systems[J]. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 2018, 4(2): 418-431.
- [56] Niya S M R, Hoorfar M. Measurement, semi-process and process modeling of proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(14): 4868-4873.
- [57] Ritzberger D, Jakubek S. Nonlinear data-driven identification of polymer electrolyte membrane fuel cells for diagnostic purposes: A Volterra series approach[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 361(1): 144-152.
- [58] Russo L, Sorrentino M, Polverino P, et al. Application of Buckingham π theorem for scaling-up oriented fast modelling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell impedance[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 353(1): 277-286.
- [59] Sorrentino A, Vidakovic-Kocha T, Hanke-Rauschenbach R, et al. Concentration-alternating frequency response: A new method for studying polymer electrolyte membrane fuel cell dynamics[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 243(1): 53-64.

The Pilot Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy on Dynamic Proton Exchange Membrane Fuel Cell

GUO Jian-wei, WANG Jian-long*

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: By analyzing Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in applications of dynamic proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), bottlenecks which restrict EIS tool development have been pointed out in this paper. Though the high-frequency resistance in EIS is largely accepted as cell inner-resistance, this can only be applied for cell with low current. The low-frequency resistance is difficult to be realized due to its relation with mass transfer. Furthermore, the improved Randles equivalent circuits are built up preliminarily, thus, penetrating into studies for mass transfer reaction, cell operation/degeneration, and high temperature fuel cell. Inspiringly, EIS is becoming an analyzing tool for stack and control core for electric-vehicle. Nevertheless, it is still pioneer challenge to make breakthrough towards transient EIS method based on multi-discipline convergence.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy; proton exchange membrane fuel cell; dynamic operation; electric-vehicle; equivalent circuit