

基于电流断路法的 空冷型燃料电池阻抗谱实验分析

王珂¹, 陈维荣¹, 韩明², 李奇¹, 游志宇¹

(1. 西南交通大学电气工程学院, 四川省 成都市 610000; 2. 淡马锡理工学院工程学院, 新加坡 529757)

Experimental Diagnosis of Air Breath Proton Exchange Membrane Fuel Cell Through Current Interrupt

WANG Ke¹, CHEN Weirong¹, HAN Ming², LI Qi¹, YOU Zhiyu¹

(1. Electrical Engineering School, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, Sichuan Province, China;

2. Engineering School, Temasek Polytechnic, 529757, Singapore)

ABSTRACT: The air breath proton exchange membrane fuel cell takes the advantage of high starting speed and high efficiency, so it is widely used in medium and small-power fuel cell. The structure of the air breath proton exchange membrane fuel cell is simple, which includes an accessory fan to breathe and cool the fuel cell. Therefore, the wind speed of the fan has a great impact on fuel cell performance. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of fuel cell under different wind speed was measured by the combining use of simplified Randles model and current interrupt method, and the analysis of the experimental results were carried out too. Compared with the traditional method, this method has a better timeliness that it can measure the instantaneous impedance spectroscopy, this method also takes less time and do not need expensive equipment. The experimental result shows that high wind speed led to membrane flooding, on the other hand, low wind speed led to oxygen shortage. As a result, a proper wind speed makes the fuel cell perform better.

KEY WORDS: fuel cell; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); current interrupt method

摘要: 空冷型质子交换膜燃料电池具有冷启动速度快、效率高的优点, 因此被广泛应用于中小功率燃料电池的设计中。空冷型质子交换膜燃料电池结构简单, 其附属风扇既负责供氧又负责散热, 因此风扇风速对燃料电池性能有较大影响。利用简化的 Randles 等效电路模型和电流断路法测出了不同风

速下燃料电池的阻抗谱, 并对实验结果进行了分析和讨论。该方法对比传统方法时效性更好, 可以测量瞬时阻抗谱, 测量所需时间短, 并且不需要昂贵的设备。最终的实验结果表明, 风速过高会导致交换膜水淹, 另一方面风速过低会导致供氧不足, 因此合适的风速使燃料电池性能更好。

关键词: 燃料电池; 交流阻抗谱; 电流断路法

0 引言

质子交换膜燃料电池其理论效率可达 90% 以上, 商用质子交换膜燃料电池效率也在 40% 到 60% 左右^[1], 并且其冷启动速度快、功率密度高, 被广泛的研究与应用。空冷型的燃料电池一般采用自增湿和风扇散热供氧, 其结构简单没有增湿器、空气压缩机等, 因此造价低廉、体积重量小被广泛应用在中小功率的燃料电池上。

近几十年燃料电池得到了长足的发展。交流阻抗谱法是一种输入小振幅的正弦波电流或电压信号对电极体系进行扰动, 然后测定其阻抗值的方法^[2-3], 相对伏安曲线能得到更多的燃料电池信息, 因此得到了广泛的应用。N. Fouquet^[4]结合 Randles 模型与交流阻抗谱技术发现质子交换膜燃料电池的阻抗在缺水和水淹状态下变化非常明显。Xiaozi Yuan^[5]测量了不同的负载电流, 电池温度和气流流量条件下燃料电池的交流阻抗, 并且就这些因素对电池的影响进行了分析讨论。W. Merida^[6]对脱水和水淹状态下的燃料电池进行了多次交流阻抗谱测试, 发现交流阻抗参数对于燃料电池水状态很敏感可以作为判断依据。电流断路法也是常用的电化

基金项目: 国家自然科学基金项目(51177138); 高等学校博士学科点专项科研基金(20100184110015); 中央高校基本科研业务费专项资金(SWJTU11CX030)。

Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (51177138); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20100184110015); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (SWJTU11CX030).

测量方法,特别适合于测量燃料电池欧姆极化。文献[7]利用电流断路法同样对燃料电池的水含量状态进行了判定。M. Usman Iftikhar 等^[8]建立了一种新的简化 Randles 模型,该方法使得模型要计算参数量减少,并且用断路试验对模型加以验证。燃料电池的水管理对性能有很大影响,许多学者通过对不同运行条件下的燃料电池进行建模、交流阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试、拟合参数等方法进行了相关研究^[9-13]。也有学者直接研究透明可视化的燃料电池来对内部情况进行更直接的观察^[14]。

本文利用简化的 Randles 等效电路模型推导出电路断开时的燃料电池电压响应。通过和实测数据的拟合来得到阻抗参数,绘制燃料电池阻抗谱。风扇电压和阳极排气是空冷型燃料电池仅有的2个可控条件,本文测量了不同风扇电压即风速下燃料电池的阻抗谱,并对结果进行了分析。

1 建模和理论推导

1.1 燃料电池阻抗模型

燃料电池的稳态电压由4部分组成:开路电压、阴极电压降、阳极电压降和质子交换膜电压降^[1]。

$$E_{\text{cell}} = E_0 - \eta_a - \eta_c - \eta_m \quad (1)$$

式中: E_0 为燃料电池开路电压; η_a 为阳极电压降; η_c 为阴极电压降; η_m 为膜电压降。

Randles 模型中开路电压 E_0 等效为一个理想电压源,膜电压降由膜电阻(包括接触电阻)产生,阴极和阳极电压降分别由各自的电极阻抗产生^[4],见图1。

把图1中阳极和阴极的阻抗化简得到图2所示的简化模型^[5]。其中 R_p 为电荷转移电阻, Z_w 为电极

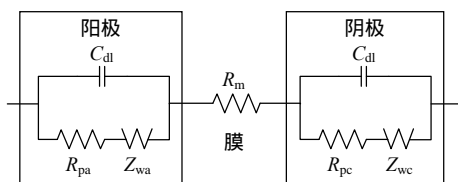


图1 燃料电池等效阻抗模型

Fig. 1 Equivalent impedance model of fuel cell

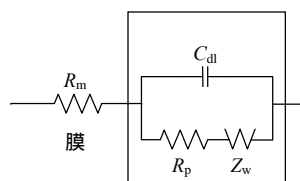


图2 燃料电池简化阻抗模型

Fig. 2 Simplified impedance model of fuel cell

扩散阻抗其与气体在电极中的扩散有关,通常被称为 Warburg 阻抗^[15-16], C_{dl} 为双电荷层电容,反应了双电荷层充电效应, R_m 为膜阻抗,包括了电极板与三合一膜之间的接触电阻等。

1.2 Warburg 阻抗的简化

上节所提到的 C_{dl} , R_m 和 R_p 都可以直接表示为实际的电路元件而 Warburg 阻抗不能,因此无法直接进行电路响应计算。在电路图中由于无法化成对应的 LRC 电路,因此一般用图1中的符号 W 代替表示。所以要对 Warburg 阻抗进行处理得到电路模型。Warburg 的复域表达式如下:

$$Z_w(s) = R_d \frac{\tanh \sqrt{s\tau}}{\sqrt{s\tau}} \quad (2)$$

$$\begin{cases} R_d = \frac{RT\delta}{SC_g D n^2 F^2} \\ \tau = \frac{\delta^2}{D} \end{cases} \quad (3)$$

式中: R_d 为扩散电阻; τ 为扩散时间常数; s 为拉普拉斯算子; R 为理想气体常数; T 为温度; δ 为扩散层厚度; S 为催化面积; C_g 阴极催化层浓度; D 为扩散系数; n 为电子数量; F 为法拉第常数。

Warburg 阻抗可以化为无穷多个 RC 并联电路相加的形式,类似于级数的分解^[5]。如图3所示。

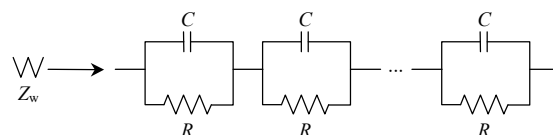


图3 Warburg 阻抗的分解

Fig. 3 Decomposition of Warburg impedance

使用的 RC 越多,模型和理论公式的误差越小,但是会导致需要计算的 RC 值越多,计算越复杂。所以本文采用3个 RC 串联的模型,既保证了一定的精度,又减少了计算量。由此得到了如图4所示的燃料电池等效电路。

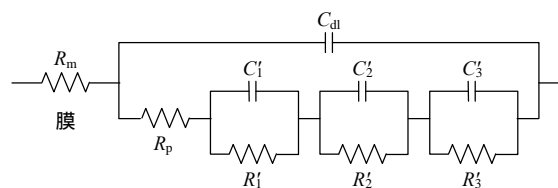


图4 燃料电池等效电路模型

Fig. 4 Fuel cell equivalent circuit model

图4中 R'_i , C'_i 表达式如下^[6]:

$$R'_i = R_i R_d, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

$$C'_i = C_i \frac{\tau}{R_d}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (5)$$

因此 Warburg 阻抗表达式如下：

$$Z_w(S) = \frac{R'_1}{1 + R'_1 S C'_1} + \frac{R'_2}{1 + R'_2 S C'_2} + \frac{R'_3}{1 + R'_3 S C'_3} = R_d \left(\frac{R_1}{1 + R_1 C_1 \tau S} + \frac{R_2}{1 + R_2 C_2 \tau S} + \frac{R_3}{1 + R_3 C_3 \tau S} \right) \quad (6)$$

公式(6)中各个 RC 参数值见表 1。

表 1 等效 Warburg 阻抗 RC 参数值

Tab. 1 RC value in equivalent Warburg

C_1/F	C_2/F	C_3/F	R_1/Ω	R_2/Ω	R_3/Ω
0.068 31	0.004 33	0.410 8	0.113 4	0.015 51	0.865 5

公式(6)是对公式(2)、(3)的简化，为了检验公式的正确性分别对 2 个公式进行计算。其中参数 S 从 0.001 到 10 000 间隔 $10^{0.01}$ 取点， R_d 取 1， τ 取 0.5。并且对只包含 2 个 RC 的 Warburg 简化公式进行相同计算。计算结果如图 5 所示。

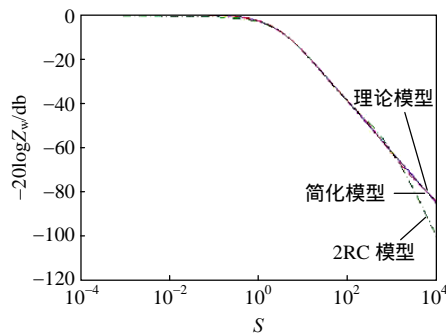


图 5 理论模型，简化模型和 2RC 模型对比图

Fig. 5 Comparison of theory model, simplified model and 2-RC simplified model

由图 5 可以看出本文使用的简化模型和理论公式(指公式(3)的 Warburg 模型)相比误差很小，而由 2 个 RC 组成的简化模型在 1 000 之后误差逐渐增大。所以本文由 3 个 RC 组成的简化模型精确度较高参数也较少。把公式(6)和(3)变换到频域，并结合图 4 和图 2 所示模型可以计算出模型的总阻抗如下。

$$Z(j\omega) = R_m + \frac{R_p + Z_w(j\omega)}{R_p C_{dl} \omega j + Z_w(j\omega) C_{dl} \omega j + 1} \quad (7)$$

公式中频率 f 从 0 到 1 000 间隔 0.01 取点， $R_d = 0.006 \Omega$ ， $C_{dl} = 0.19 F$ ， $\tau = 0.5$ ， $R_p = 0.02 \Omega$ 代入计算，则可以得到图 6 所示燃料电池的阻抗谱，同样加入了 2 个 RC 的简化模型作为对比。

由图 6 可以看出简化模型和理论模型的阻抗谱

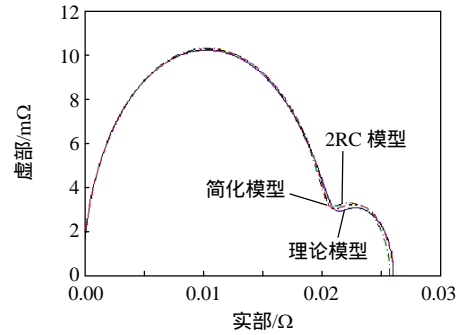


图 6 理论模型、简化模型和 2RC 模型阻抗谱对比

Fig. 6 Comparison of EIS of theory model, simplified model and 2-RC simplified model

很接近，高低频误差都较小(图中从左至右依次对应频率从高到低)。而 2RC 简化模型低频时曲线与实轴的交点和理论模型不一致，所以误差较大不能采用。综上所述，不管是计算绝对值还是阻抗谱曲线，本简化模型都有较高的准确度，可以作为理论模型的近似替代。

1.3 燃料电池的电路等效模型

由图 4 和公式(7)可以算出燃料电池等效电路模型的阻抗(复域)如下：

$$Z(S) = R_m + \frac{aS^3 + bS^2 + cS + d}{eS^4 + fS^3 + gS^2 + hS + i} \quad (8)$$

式中： $a = 1.8497 \times 10^{-7} R_p \tau_d^3$ ； $b = 0.0028 R_p \tau_d^2$ ； $c = 0.3634 R_p \tau_d + 0.0527 R_d \tau_d$ ； $d = R_p + 0.9944 R_d$ ； $e = 1.8497 \times 10^{-7} R_p \tau^3 C_{dl}$ ； $f = 0.0028 \cdot R_p C_{dl} \tau^2 + 4.5876 \times 10^{-5} R_d C_{dl} \tau^2 + 1.8497 \times 10^{-7} \tau^3$ ； $g = 0.3634 R_p C_{dl} \tau + 0.0527 R_d C_{dl} \tau + 0.0028 \tau^2$ ； $h = R_p C_{dl} + 0.9944 R_d C_{dl} + 0.3634 \tau$ ； $i = 1$ 。

2 燃料电池断路电压响应和参数获取

2.1 断路法介绍

电流断路法(current interruption)是一种常用的燃料电池电化学测试方法，特别适用于对膜阻抗的测量^[17]。在电路断路时燃料电池电压变化如图 7 所示。

由图 4 所示模型可知当有电流时燃料电池电压降由 2 个部分组成，膜电阻电压降和电极电压降。如下：

$$U_{cell} = U_0 - IR_m - IZ_{a\&c} \quad (9)$$

式中： $Z_{a\&c}$ 为图 4 中简化 Warburg 阻抗； C_{dl} 和 R_p 的合成； U_0 为开路电压。

由公式(9)可知，断路时电流 I 突然变为 0，膜阻抗压降突然消失，对应图 7 中的 U_{ir} 。而由于 C'_1 、

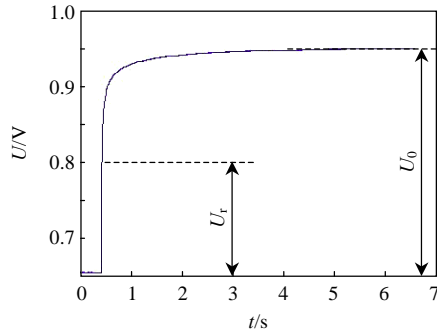


图7 单片燃料电池的断路电压响应图

Fig. 7 Voltage of fuel cell when circuit break

C'_2 、 C'_3 和 C_{dl} 的影响电极的电压降会逐渐变为 0，对应图 7 中从 U_r 开始到 U_0 的这段过程。因此由公式(10)算出膜阻抗 R_m 。

$$U_r = IR_m \quad (10)$$

电流断路法的难点在于 U_r 的确定，实验中利用示波器直接测得阶跃电压 U_r ，有学者证明精确的测量需要把时间控制在 0.5 到 10 ns 范围，因此一个好的示波器是完成实验的必要条件^[17]。

2.2 燃料电池断路时电压响应计算

公式(8)也可以写成如下的形式：

$$Z(S) = R_m + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{S + r_i} \quad (11)$$

$$a_i = \frac{ar_i^3 + br_i^2 + cr_i + d}{4er_i^3 + 3fr_i^2 + 2gr_i + h} \quad (12)$$

式中 r_i 为 $eS^4 + fS^3 + gS^2 + hS + i$ 的根。

图 8 为断路时的电流波形示意图。把断路时刻定为 0 时刻，则根据叠加定理，可以把电流信号写为

$$I(t) = I_0 - I_0\varepsilon(t) \quad (13)$$

式中： I_0 为断路前电流值； $\varepsilon(t)$ 为阶跃函数。

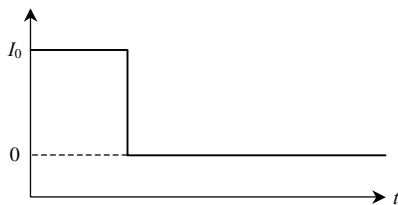


图8 断路时的电流波形示意图

Fig. 8 Current of fuel cell when circuit break

图 4 所示模型在电流为 $\varepsilon(t)$ 时结合公式(11)、(12)可得电压响应为

$$U(S) = Z(S) \frac{1}{S} = \frac{R_m}{S} + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{(r_i + S)S} \quad (14)$$

拉普拉斯反变换之后可得时域响应：

$$U(t) = R_m \varepsilon(t) + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i} (1 - e^{-r_i t}) \quad (15)$$

当电流为 1 时可以认为是电流为 $\varepsilon(t)$ 达到稳态 ($t = \infty$) 时的值，则电压为

$$U(t) = R_m + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i} \quad (16)$$

则由公式(9)、(13)结合(15)、(16)以及叠加定理可得到燃料电池断路时电压响应 ($t > 0$)，即

$$U_{\text{cell}}(t) = U_0 - I_0 \left[(R_m + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i}) - (R_m + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i} (1 - e^{-r_i t})) \right] = U_0 - I_0 \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i} e^{-r_i t} \quad (17)$$

2.3 等效电路参数的获取

首先由实验获得电压波形，如图 7 所示。 R_m 由公式(10)得到。再利用公式(17)对波形进行拟合，公式(17)中 a_i 由参数 r_i 、 R_p 、 R_d 、 C_{dl} 和 τ 表示，因此拟合后可得出参数 R_p 、 R_d 、 C_{dl} 和 τ 。所有参数获得之后就能画出交流阻抗谱^[7]，并对结果进行分析。

3 实验部分

3.1 实验设备

空冷型质子交换膜燃料电池堆(由新加坡淡马锡理工提供)，由 19 片单电池组成，单片活化面积 17 cm^2 ，Tektronix FPO4030 数字示波器，DYNALOAD XBL-100-300-2000 电子负载；MATLAB 非线性曲线拟合工具包；99.99% 高纯氢气。

操作参数：燃料电池氢气压力 0.034 Pa，氧气为风扇吸气(空气)，阴阳两极温度均为室温 22℃。电池由风扇散热。

3.2 实验设计

由上节可知空冷型燃料电池结构简单，但是可控条件少，其温度只能由风扇控制。同时风扇转速也会影响膜的湿度，因为空冷型燃料电池利用了自增湿原理。自增湿原理体现为阴极的水通过交换膜渗透到阳极，因此阴极水的多少很大程度上决定阳极水的多少。风扇风速大一方面会降低电池温度使阴极更多的水冷凝，另一方面风速大也会增加阴极水的蒸发和吹走更多气态水。并且风扇还影响氧气的供应，因此需要研究风扇对电池的影响。

实验采用 2.1 节所述断路法，第一组实验风扇电压分别为 7、9、10、12 V，每个风扇电压下燃料

电池运行 60 min 后断路,用数字示波器测得电压波形,电流值由电子负载记录得到,燃料电池为恒压模式运行。第二组实验风扇的电压分别为 7, 8, 9, 10, 11, 12 V, 燃料电池运行 10 min 后断路,同样利用示波器和电子负载得到数据,电池同样为恒压运行。

然后利用 2.3 节所述方法对实验数据进行处理,得到不同的风扇电压下即不同风速下燃料电池的参数和交流阻抗谱,并对结果进行分析。

3.3 实验数据

示波器的实测电压波形如图 9 所示。

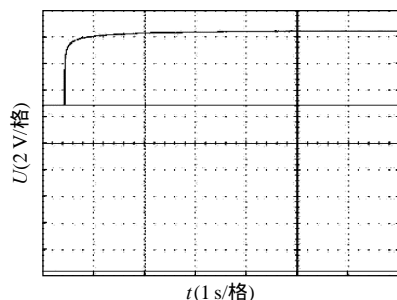


图 9 示波器实测断路电压波形

Fig. 9 Voltage curve measured by oscilloscope

实际测量 U_r 时示波器时间档位要调到较小的档位,这样得到的结果才能比较精确。 U_r 结合电子负载记录的电流可以算出膜电阻。示波器记录上图所示波形,来进行下一步的曲线拟合。

图 10—12 为数字示波器记录的断路实验数据,然后利用 MATLAB 画出的断路电压响应波形。由于第二组实验的时间比较短,所以改变风扇电压对其影响不如第一组实验显著。因此图 11 不能很好的区分各条曲线,为方便观察图 12 放大了图 11 中部分曲线。图 13 和图 14 分别为第一组实验和第二组实验测出的交流阻抗谱,交流阻抗谱高频与实轴的交点代表了膜电阻,中频段的圆弧代表了电池的活化极化,低频的圆弧代表了浓差极化。由图 13 和 14 可以看出不同风扇电压下燃料电池阻抗参数

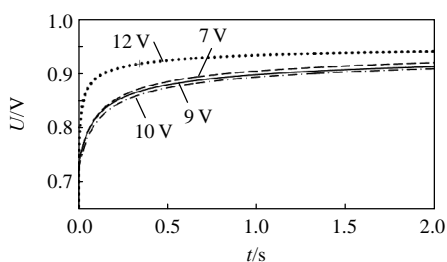


图 10 第一组实验电压波形图

Fig. 10 Voltage waveform of the first group of experiment

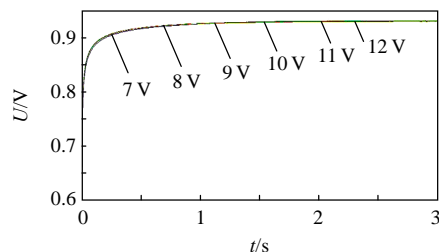


图 11 第二组实验电压波形图

Fig. 11 Voltage waveform of the second group

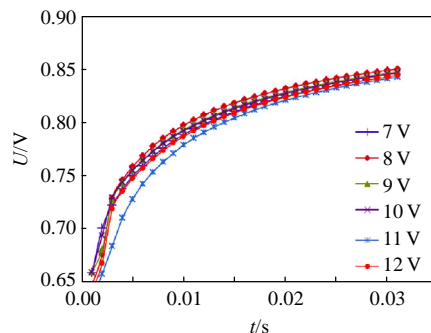


图 12 第二组电压波形细节图

Fig. 12 Details of voltage waveform of the second group

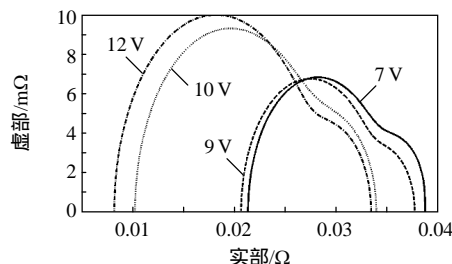


图 13 第一组实验交流阻抗谱, 风扇电压 7, 9, 10, 12 V

Fig. 13 EIS of the first group of experiment, fan's voltage 7,9,10,12 V

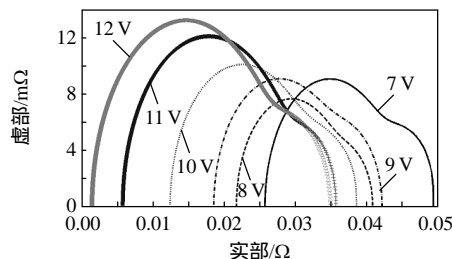


图 14 第二组实验交流阻抗谱, 风扇电压 7, 8, 9, 10, 11, 12 V

Fig. 14 EIS of the second group of experiment, fan's voltage 7,8,9,10,11,12 V

的一些变化情况,而表 2 中更为详细地列出了各个参数值。

4 数据分析

从图 13、14 和表 2 可以看出,随着风扇电压

表2 各组实验燃料电池阻抗参数

Tab. 2 Fuel cell's impedance parameters of each experiment

实验	风扇电压/V	$R_m/m\Omega$	$R_d/m\Omega$	$R_p/m\Omega$	τ/s	C_{dl}/F
第一次实验 (电池运行 60 min)	7	21.350	4.700	13.00	0.900	2.271
	9	20.660	4.145	12.94	1.281	2.700
	10	10.240	6.000	17.75	1.284	2.427
	12	8.204	6.032	19.27	2.100	2.430
第二次实验 (电池运行 10 min)	7	25.700	6.562	17.12	0.950	2.100
	8	21.700	4.509	14.65	0.710	2.100
	9	18.530	6.559	17.08	0.750	2.000
	10	12.410	6.991	19.24	1.164	1.970
	11	5.790	7.258	22.90	1.297	1.541
	12	1.480	8.218	25.28	1.071	1.095

的增大膜阻抗 R_m 减小, R_d 先减小然后增大。根据文献[8,18-19], 当质子交换膜上水越多时 R_d 越大 R_m 越小, 当膜处于水淹状态时 R_d 很大, 处于脱水状态时 R_m 很大。那么根据实验结果可以得出, 风扇风速越大膜上面的水越多。原因为风速增大导致燃料电池的温度降低, 阴极中水分蒸发减少冷凝效果增强, 虽然风速增大也会增大阴极水分的蒸发速率, 但是温度的作用更为显著。需要注意的是 R_d 首先有一个减小的过程, 由公式(2)可知当 T 与 R_d 成正比, 当风速低时温度高所以 R_d 大; 由于 R_d 部分代表了浓差极化, 风速小会导致供氧不足浓差极化增大也会导致 R_d 增大。 R_p 部分代表活化极化, 它的变化趋势也是先减小后增大。活化极化和电流大小有关, 电流大活化极化小, 所以推测燃料电池电流是先增大后减小。由于电池在实验中工作在恒压条件下, 所以可以推测出电池的功率变化。这也得到了实验数据的验证。

表3的数据由电子负载记录然后计算所得, 从中可以看出燃料电池的平均功率变化确实是先增大后减小, 并且功率最大时 R_d 和 R_p 都最小。这说明存在最佳风速, 在最佳风速下燃料电池各个阻抗值都最小, 风速过快或者过低都会通过电池温度膜

表3 不同风扇电压燃料电池平均功率

Tab. 3 Average power of FC under different fan's voltage

第一组实验		第二组实验	
风扇电压/V	平均功率/W	风扇电压/V	平均功率/W
7	76.160	7	76.338
9	80.257	8	81.162
10	78.458	9	79.272
12	75.706	10	77.376
—	—	11	77.087
—	—	12	76.155

湿度等因素影响燃料电池性能。

5 结论

本文利用简化的 Randles 等效电路模型推导出了电路断开时的燃料电池电压响应。通过和实测曲线的拟合来得到阻抗参数, 做出燃料电池阻抗谱。该方法避免了使用昂贵的频谱分析仪等设备来测出阻抗谱, 并且可以测量断路瞬间的阻抗谱。本文通过测量不同风扇电压即风速下燃料电池的阻抗谱, 经分析可以得到以下结论:

1) 利用电流断路法和理论建模可以测出燃料电池交流阻抗谱;

2) 风速越大导致燃料电池温度降低, 阴极中水的蒸发减少, 膜水分增加;

3) 风速对燃料电池功率有较大影响。风速过低会导致供氧不足, 风速过高可能导致交换膜水淹, 因此在最佳风速下燃料电池有最大的功率。

本文实验证明了风速对燃料电池的影响。风速过低一是导致燃料电池温度上升、膜水分降低, 可能导致膜脱水; 二是在大电流情况下风速过低会导致供氧不足, 增大浓差极化。风速过高会导致温度降低膜水分增加, 可能导致膜水淹, 温度过低也会影响催化层活性。因此除了尾气排放可以对燃料电池进行水管理, 也可以通过风扇进行一定控制。因风速过高过低都会导致电池性能下降, 而根据其他学者的实验在不同条件下最佳风速也不同。风扇是对温度和湿度有综合的影响, 下一步如果能结合文献[20]对风扇电压尾气排放等进行综合控制, 应该会有较好的控制效果。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池——原理. 技术. 应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-525.
Yi Baolian. Fuel cell—principles. technique. application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 1-525(in Chinese).
- [2] 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).
- [3] 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 Defense Industrial Press, 2001: 1-5, 21-22(in Chinese).

- [4] Fouquet N, Doulet C, Nouillant C, et al. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements[J]. Power Source, 2006, 159(2): 905-913.
- [5] Yuan Xiaozhi, Sun J C, Blanco M, et al. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance[J]. Power Source, 2006, 161(2): 920-980.
- [6] Merida W, Harrington D A, Le Canut J M, et al. Characterization of proton exchange membrane fuel cell(PEMFC)failures via electrochemical impedance spectroscopy[J]. Power Source, 2006, 161(1): 264-274.
- [7] Rubio M A, Urquia A, Dormido S. Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption[J]. Power Source, 2007, 171(2): 670-677.
- [8] Usman Iftikhar M, Riua D, Druart F, et al. Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives[J]. Power Source, 2006, 160(2): 1170-1182.
- [9] 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 Power Sources, 2009, 33(4): 251-253(in Chinese).
- [10] 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 Xiaozhi, 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).
- [11] 尚德华, 马斌, 张广升, 等. 质子交换膜燃料电池在不同放电状态下的阻抗分析[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(5): 622-625.
Shang Dehua, Ma Bin, Zhang Guangsheng, et al. Analysis of impedance with different discharge current in proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Xi'an Jiao Tong University, 2008, 42(5): 622-625(in Chinese).
- [12] 葛善海, 衣宝廉, 徐洪峰. 质子交换膜燃料电池水传递模型[J]. 化工学报, 1999, 50(1): 39-47.
Ge Shanhai, Yi Baolian, Xu Hongfeng. Model of water transport for proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC)[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 1999, 50(1): 39-47(in Chinese).
- [13] 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).
- [14] 谭泽涛, 贾力, 张竹茜. 质子交换膜燃料电池扩散层水传递可视化研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(17): 106-111.
Tan Zetao, Jia Li, Zhang Zhuqian. Visualization of liquid water transport in gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cell[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(17): 106-111(in Chinese).
- [15] Bautista M, Bultel Y, Ozil P. Polymer electrolyte membrane fuel cell modeling: dc and ac solutions[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(A7): 907-917.
- [16] S. Walkiewicz Y B B L. Modeling impedance diagrams of fuel cell[C]//4th International Symposium on Electrocatalysis, Satellite meeting of the 53rd ISE meeting in Duesseeldorf, Duesseeldorf, 2002: 22-25.
- [17] Wu Jinfeng, Yuan Xiaozhi, Wang Haijiang, et al. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques[J]. Hydrogen Energy, 2008, 33(6): 1735-1746.
- [18] Roy S K, Orazem M E. Analysis of flooding as a stochastic process in polymer electrolyte membrane(PEM)fuel cells by impedance techniques[J]. Power Source, 2008, 184(1): 219-219.
- [19] 鲜亮, 肖建, 贾俊波. 质子交换膜燃料电池交流阻抗谱实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(35): 101-106.
Xian Liang, Xiao Jian, Jia Junbo. An experimental study on AC impedance spectroscopy of proton exchange membrane fuel cell[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(35): 101-106(in Chinese).
- [20] 王斌锐, 金英连, 褚磊民, 等. 空冷燃料电池最佳温度及模糊增量 PID 控制[J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(8): 109-114.
Wang Binrui, Jin Yinglian, Chu Leimin, et al. Temperature optimization and fuzzy incremental PID control for air-breathing proton exchange membrane fuel cell stack[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(8): 109-114(in Chinese).



王珂

收稿日期：2012-04-08。

作者简介：

王珂(1987), 男, 工学硕士, 研究方向为新能源及其应用, 电力电子, 混合动力系统, wenjiangwangke@yahoo.com.cn;

陈维荣(1965), 男, 工学博士, 研究方向为智能信息处理、智能监测技术等, wrchen@home.swjtu.edu.cn;

韩明(1963), 男, 理学博士, 研究方向为燃料电池、电化学等, Hanming1@tp.edu.sg;

李奇(1984), 男, 工学博士, 研究方向为燃料电池、系统建模、计算智能等, 303460458@qq.com。

游志宇(1980), 男, 工学博士, 研究方向为电力电子、光电技术、燃料电池、自动控制等, youzhiyu@hotmail.com。

(责任编辑 张媛媛)

Experimental Diagnosis of Air Breath Proton Exchange Membrane Fuel Cell Through Current Interrupt

WANG Ke¹, CHEN Weirong¹, HAN Ming², LI Qi¹, YOU Zhiyu¹

(1. Southwest Jiaotong University; 2. Engineering School, Temasek Polytechnic)

KEY WORDS: fuel cell; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); current interrupt method

The structure of the air breath proton exchange membrane fuel cell is simple. It includes an accessory fan to breathe and cool the fuel cell. Therefore, the wind speed of the fan has a great impact on fuel cell performance. In this paper, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the fuel cell under different wind speed is measured by the comprehensive use of the simplified Randles model and the current interrupt method. Compared to the traditional method, this method has a better timeliness and does not need expensive equipment. The experimental result shows that a proper wind speed can improve the fuel cell performance.

The circuit model of the fuel cell is shown in Fig1. Impedance of the fuel cell is given by the following expression:

$$Z(j\omega) = R_m + \frac{R_p + Z_w(j\omega)}{R_p C_{dl} \omega j + Z_w(j\omega) C_{dl} \omega j + 1} \quad (1)$$

$$Z_w(S) = R_d \left(\frac{R_1}{1 + R_1 C_1 \tau S} + \frac{R_2}{1 + R_2 C_2 \tau S} + \frac{R_3}{1 + R_3 C_3 \tau S} \right) \quad (2)$$

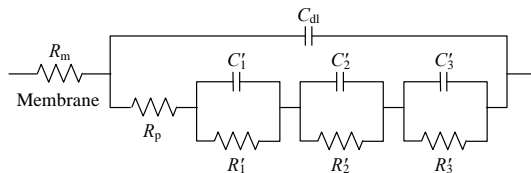


Fig. 1 Fuel cell equivalent circuit model

The voltage response of the fuel cell after current interrupt can be derived from the circuit model. Its expression is as follows ($t > 0$):

$$U_{\text{cell}}(t) = U_0 - I_0 \left[(R_m + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i}) - (R_m + \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i} (1 - e^{-r_i t})) \right] = U_0 - I_0 \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{r_i} e^{-r_i t} \quad (3)$$

R_m can be calculated by the following expression:

$$U_r = IR_m \quad (4)$$

Experiment in this paper takes the current interrupt (CI) method. The wind speed is controlled by the Fan's voltage. Therefore the voltage response of the fuel cell under different Fan's voltage is measured. In the first group of experiment, the fan's voltage is set as 7, 9, 10 and 12V, and the fuel cell runs 60 minutes before CI; in the second group, the voltage is set as 7, 8, 9, 10, 11 and 12V, and the fuel cell runs 10 minutes before CI. By using eq(3) to fit the experimental voltage response waveform, parameters R_p , R_d , C_{dl} and τ can be obtained. The impedance spectroscopy of the fuel cell can be plotted after obtaining all these parameters.

The data shown in Tab. 1 indicate that high wind speed may lead to membrane flooding, while low wind speed may lead to oxygen shortage. As a result, a proper wind speed can guarantee desirable fuel cell performance.

Tab. 1 Fuel cell's impedance parameter of each experiment

Experiment	Fan's voltage/V	$R_m/\text{m}\Omega$	$R_d/\text{m}\Omega$	$R_p/\text{m}\Omega$	τ/s	C_{dl}/F
First set of experiment	7	21.35	4.700	13.00	0.90	2.27
	9	20.66	4.145	12.94	1.28	2.70
	10	10.24	6.000	17.75	1.28	2.42
	12	8.204	6.032	19.27	2.10	2.43
Second set of experiment	7	25.70	6.562	17.12	0.95	2.10
	8	21.70	4.509	14.65	0.71	2.10
	9	18.53	6.559	17.08	0.75	2.00
	10	12.41	6.991	19.24	1.16	1.97
	11	5.79	7.258	22.90	1.29	1.54
	12	1.48	8.218	25.28	1.07	1.09