

PEMFC 电堆水管理技术的阻抗谱分析

陈金奇, 陈 涛, 王泽英, 冯政恒
(武汉理工大学 机电工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:建立了三级质子交换膜燃料电池(PEMFC)电堆的等效电路,在不同进气的相对湿度和电流工况下对 PEMFC 电堆进行电化学阻抗谱(EIS)测试,以分析 PEMFC 电堆内部水状况、提取膜干和水淹故障的典型特征。结果表明,采用的 R(RC)(RC)电路具有物理意义且拟合效果较好,能够反应电堆不同工况的阻抗变化。电堆发生膜干故障的主要特征是出现较高的欧姆阻抗和传荷阻抗,发生水淹故障时则会出现较大的传质阻抗。

关键词:质子交换膜燃料电池;EIS;故障诊断

中图分类号: TM911.42 文献标识码: A 文章编号: 1002-087X(2022)08-0898-05

DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2022.08.017

Impedance spectrum analysis of water management technology in PEMFC stacks

CHEN Jinqi, CHEN Tao, WANG Zeying, FENG Zhengheng

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei 430070, China)

Abstract: An equivalent circuit of a three-cell proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stacks was built. In order to analyze the typical characteristics of the internal water condition, extract the feature of drying and flooding failure for the stacks, the electrochemical impedance spectrum (EIS) tests were conducted on the stacks under different relative gas humidity and current conditions. The results show that the adopted R(RC)(RC) circuit has physical significance and can fit the experimental data well, and reflects the impedance changes in different working conditions of the stacks. The main feature of membrane drying failure is the reactor with high ohmic impedance and charge impedance, and high mass transfer impedance during flooding failure.

Key words: proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); EIS; fault diagnosis

PEMFC内部的水管理情况是决定其可靠性和耐久性的重要因素,不当的水管理会导致膜干和水淹故障,从而使 PEMFC 效率大大降低甚至造成电池堆的损坏。对水管理的分析与研究已经成为 PEMFC 故障诊断的关键部分。而 EIS 诊断是能够相对准确的获取内部参数的诊断方法,近年来在 PEMFC 监测中的重要意义逐渐突显。

EIS 技术通过对 PEMFC 输入一定频率范围的小振幅正弦电流(或电压)信号,从而分析 PEMFC 的阻抗行为、传质过程等物理化学过程^[1]。Zhang 等^[2]提出电化学阻抗谱中的高频段对应界面的传荷反应,中频段对应氢气的脱附过程,低频段对应气相扩散过程。Gomadam 等^[3]对比了 PEMFC 在扩散限制、质子迁移限制和扩散迁移限制条件下的阻抗谱变化,认为扩散限制影响低频段,而质子迁移限制影响高频段。Jean 等^[4]得出,膜干时 PEMFC 的阻抗幅值和相位角增加,水淹时阻抗幅值在低频时增加,阻抗相位角随频率增加而减小。Debenjak 等^[5]指出 PEMFC 的 EIS 诊断最佳频率是 20~300 Hz,提出了不同频率下的水淹膜干特征。Roy 等^[6]根据阻抗

谱实部和虚部的标准差的相等关系来判断水状态,认为阻抗实部对水淹更为敏感。

已有较多研究是基于 PEMFC 单电池,且仅通过阻抗谱的形态变化来判断水状况,很少考虑不同工作电流下阻抗谱判断水状态应存在的差异。本文建立了适宜的 PEMFC 电堆等效电路,将电堆阻抗图谱分为欧姆、传荷和传质部分来解析各个部分对阻抗图谱的影响。考虑到进气的相对湿度在不同工作电流时对水状况的影响存在差异,在不同相对湿度下分别加载工作电流进行了 EIS 监测,以研究进气的相对湿度和工作电流与电化学行为的关系,提取电堆出现膜干和水淹故障的电化学阻抗特征。

1 实验装置与参数

测试实验台为群翌 PEMFC 测试台,该实验台可实现对 PEMFC 电堆进气的相对湿度(以下简称相对湿度)、进气速度和电堆工作温度的控制。实验对象为自制的三级电堆,电堆流道为 5 通道蛇形,电堆单片之间采用 Z 型平行进气,采用 NR211 质子交换膜,有效面积 25 cm²。

在测试过程中,PEMFC 电堆恒流输出,温度 333 K,阳极和阴极气体压力为 0.4 MPa,阴极空气化学计量比为 2.5,阳极氢气化学计量比为 1.8。PEMFC 电堆在不同的阴、阳极的相对湿度(40%~120%)情况下进行实验,每组实验都进行不同电流工况(3~24 A,测量间隔为 3 A)的 EIS 测量。湿度设置如表 1 所

收稿日期:2022-01-05

基金项目:国家自然科学基金(51975445)

作者简介:陈金奇(1995—),男,湖北省人,硕士研究生,主要研究方向为燃料电池技术。

通信作者:陈涛,教授,E-mail: chent29@whut.edu.cn

示,气体在实验台内部100%加湿,相对湿度 RH 的控制通过调节加湿温度 T_0 与PEMFC电堆温度 T_{stack} 之比实现, $RH = \frac{T_0}{T_{stack}}$ 。

表1 气体湿度设置

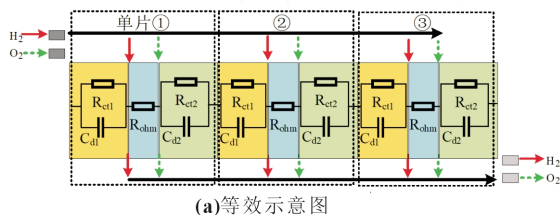
实验	空气湿度/%	氢气湿度/%	实验	空气湿度/%	氢气湿度/%
1	40	100	8	100	40
2	60	100	9	100	60
3	70	100	10	100	70
4	80	100	11	100	80
5	90	100	12	100	90
6	100	100	13	100	120
7	120	100	—	—	—

本文采用控制电位交流阻抗测量法,该方法中正弦电压信号的幅值一般设置为测量对象工作电压的5%~10%,本文取10%。信号扫描的频率范围取1 kHz~0.05 Hz,每个数量级6个频率点。

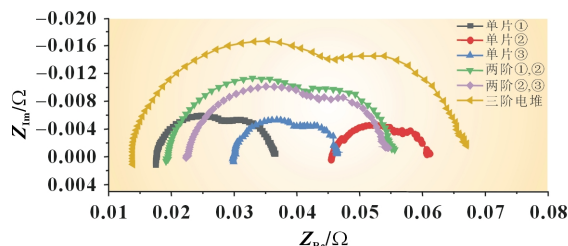
2 PEMFC电堆的等效模型

通过测得的阻抗谱曲线特征可以在一定程度反应PEMFC电堆内部的阻抗行为和水状态,而等效电路拟合则可以对阻抗进行定量分析,三级电堆可等效为图1(a)所示电路。每个PEMFC单片的等效电路分为几个主要部分:欧姆阻抗 R_{ohm} ;传质阻抗 R_{ct1} 和传质电容 C_{d1} ;传荷阻抗 R_{ct2} 和传荷电容 C_{d2} 。由于电堆的阻抗并不是标准的电学元器件,且阻抗测量需要一定时间会导致测量本身存在一定误差,尤其是在低频段。等效电路参数过多会使得等效电路与测量数据拟合很难保证准确,甚至极有可能出现拟合失败的情况,所以应对电堆的等效电路进行必要的简化。

实验测量电堆的三个一阶单片、两阶单片组合以及电堆整体的阻抗谱如图1(b)所示。等效电路中的每个电容和电阻并联的(RC)电路对应于阻抗谱中的形态为一段圆弧,圆弧的直径和圆心位置取决于电容和电阻的值。由图1(b)可见无论是一阶、两阶,还是电堆整体的阻抗弧都呈两段,即都呈现为两(RC)电路的特征。这是因为当电堆中存在三组(RC)电路之间的值相差不大时,可将其合并为一组(RC)电路,合并后电堆的等效电路如图2所示。



(a) 等效示意图



(b) 不同部分的阻抗谱

图1 PEMFC电堆的等效示意图和不同部分的阻抗谱

由阻抗公式进行推导验证,其中三组(RC)阻抗 Z 为:

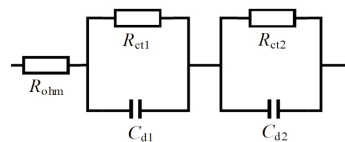


图2 等效电路模型

$$Z = \left[\frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{R_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} \right] - j \left[\frac{\omega R_1^2 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega R_2^2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} + \frac{\omega R_3^2 C_3}{1 + (\omega R_3 C_3)^2} \right] \quad (1)$$

式中: R_1 、 R_2 、 R_3 为三个假设电阻; C_1 、 C_2 、 C_3 为三个假设电容; ω 为频率; j 为虚数单位。

令 $R_1=R_2=R_3=R$, $C_1=C_2=C_3=C$:

$$Z = \frac{3R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{3\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2)$$

对电堆各个部分的阻抗弧用图2的等效电路进行拟合。拟合得到的数据表明,电堆三组(RC)电路的值相差不大时可等效为三个 R 串联为一个 R_0 ,三个 C 串联为 C_0 ,即令:

$$R_0 = 3R; C_0 = C/3 \quad (3)$$

将式(3)代入式(4),单个(RC)的阻抗公式为:

$$Z = \frac{R_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} - j \frac{3\omega R_0^2 C_0}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} \quad (4)$$

结果刚好与式(2)相同,即当数个(RC)电路的值相差不大时可合并为一个(RC)电路。

通过拟合表明该等效电路模型拟合误差一般低于10%,能较好实现拟合。电堆等效电路的整体电化学阻抗计算公式为:

$$Z = R_{ohm} + \frac{R_{ct1}}{1 + (\omega R_{ct1} C_{ct1})^2} + \frac{R_{ct2}}{1 + (\omega R_{ct2} C_{ct2})^2} - j \left[\frac{\omega R_{ct1}^2 C_{ct1}}{1 + (\omega R_{ct1} C_{ct1})^2} + \frac{\omega R_{ct2}^2 C_{ct2}}{1 + (\omega R_{ct2} C_{ct2})^2} \right] \quad (5)$$

式中: R_{ohm} 为欧姆阻抗; R_{ct1} 为电堆的传荷阻抗,对应反应过程中由于反应界面与溶液本体的浓差引起的扩散阻抗; R_{ct2} 为传质阻抗,对应电荷穿过电极和电解质两相界面的转移过程中的法拉第阻抗; C_{d1} 、 C_{d2} 为相应的等效电容; ω 为扰动频率。

3 PEMFC的响应与故障

3.1 PEMFC电堆的EIS响应

在电堆的阻抗谱中,欧姆阻抗 R_{ohm} 只会影响阻抗弧高频段与虚部零线交点的位置,其会使阻抗弧沿实轴方向平移而不会改变阻抗弧的形状,交点的实部值就是当前电堆的 R_{ohm} 值。而传质阻抗 R_{ct1} 和传荷阻抗 R_{ct2} 则对电堆的阻抗弧的实部和虚部都有较大影响。其中, R_{ct1} 的增大会使低频弧段增大,而 R_{ct2} 则主要影响高频弧段,阻抗弧低频段与虚部零线交点的实部值就是所有 R_{ohm} 、 R_{ct1} 和 R_{ct2} 相加之和。等效电容在单个(RC)电路时只会使阻抗弧在频域平移,而不会对其整体形状和位置造成影响。但是在两个以上的多(RC)电路串联时,某一电容 C 的变化会使其对应的弧段与相邻的弧段逐渐重合叠加或者分离,值越相近则越重合叠加,反之分离。如本文的电堆的两个(RC)电路, C_{d1} 和 C_{d2} 的值相近程度决定了两段圆弧的区分程度。

实验测得的极化曲线如图3所示,对比电堆在不同工况

下的性能。阴、阳极进气相对湿度的增加可以在不同幅度上改善电堆性能,但阴极进气的相对湿度对电堆性能的影响比阳极相对湿度更明显。实验1中阴极相对湿度为40%时,电堆性能在3~9 A的低电流时亏损明显,亏损随着工作电流的升高有所缓解;电堆性能在阴极相对湿度为100%时达到最佳;如果将阴极相对湿度继续拉升至120%时(即实验7),电堆在3~9 A的低电流工况下性能逐渐出现亏损但仍能继续工作,而拉载至12 A时电堆电压持续下滑不能稳定运行。阳极进气相对湿度对电堆性能影响较小,仅在相对湿度为120%且低电流时极化曲线有一定波动,可能是低电流时进气量较小、气体流速慢无法吹扫出因过度加湿氢气冷凝出的水导致的。

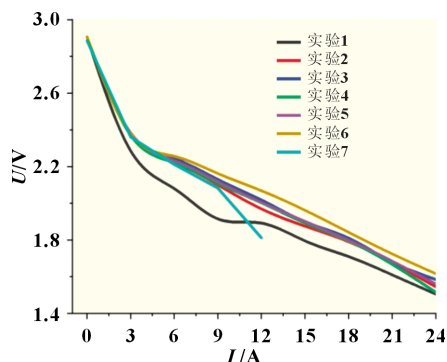
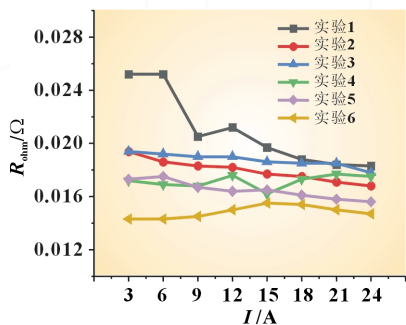
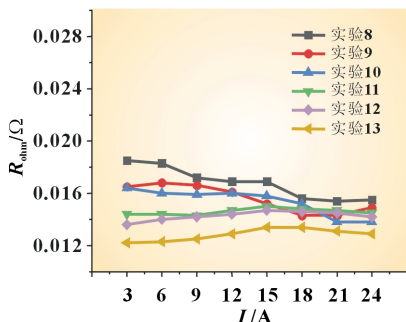


图3 阴极相对湿度变化的极化曲线

将测得的电化学阻抗谱用图2所示等效电路进行逐一拟合,以获得电堆对应的各个阻抗值以便进行分析。欧姆阻抗 R_{ohm} 包括了膜、扩散层以及双极板等的欧姆电阻。由于扩散层、双极板等的欧姆电阻较小且不会有较大变化,所以 R_{ohm} 的变化主要是质子交换膜的内阻变化引起,可归因于膜的含水量和电导率的变化。对得到的图4所示的 R_{ohm} 拟合数据进行分析:从电流方面,在低相对湿度时电流的增大会显著减小 R_{ohm} ;当阴、阳极相对湿度达到60%以上时,电流对 R_{ohm} 的影



(a) 改变阴极相对湿度

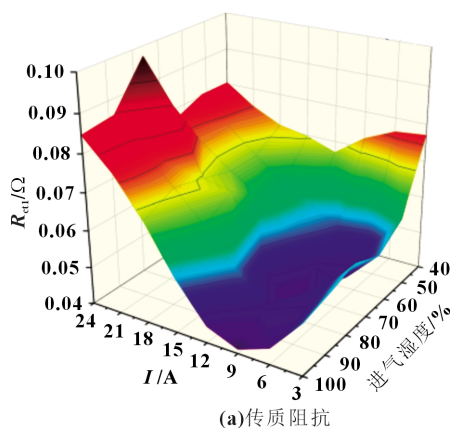


(b) 改变阳极相对湿度

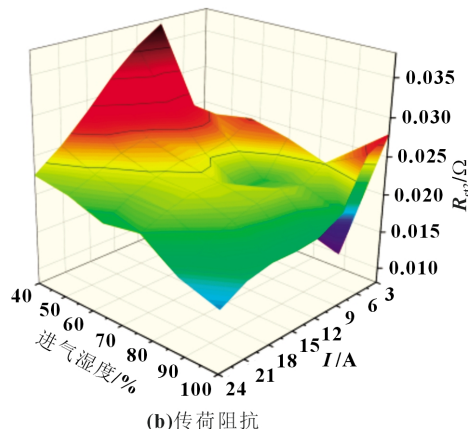
图4 欧姆阻抗

响较小。从相对湿度方面,阴、阳极进气的相对湿度的增大都可减小 R_{ohm} ,这种影响在低电流情况下较为明显,且阴极相对湿度的影响效果更显著。因此阴极高湿度进气可以在一定程度上改善欧姆损耗,电堆在低电流运行更适宜高湿度进气,以防止膜干导致反应效果不理想的情况。电堆高电流工作时,由于相对湿度对改善 R_{ohm} 的效果减小,且高电流时电堆反应产水大大增加,所以高湿度进气会提高水淹风险。

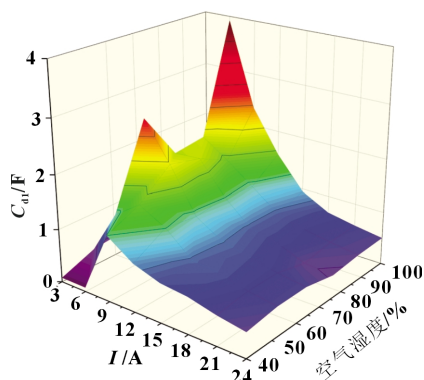
传质阻抗 R_{ct1} 和传质电容 C_{d1} 对应氢气和氧气从扩散层到反应界面的扩散过程即浓差损耗,该扩散过程的等效阻抗公式与一组电容和电阻并联的阻抗一致,属于公式等效而不是真实存在的电阻和电容;传荷阻抗 R_{ct2} 和传荷电容 C_{d2} 分别对应电荷穿过电极和电解质两相界面的转移过程和正负电荷在电极两侧积累引起双层电容效应,此部分表征了电堆内部反应的难易程度即对应活化损耗。图5展示了在不同阴极相对湿度和工作电流时传质阻抗 R_{ct1} 和传荷阻抗 R_{ct2} 的变化趋势,在PEMFC中 R_{ct1} 和 R_{ct2} 越小则电堆性能越好。由图5(a)可得,PEMFC的电流大小会显著影响 R_{ct1} , R_{ct1} 值在0~9 A时随电流增大减小,9~24 A时几乎随电流线性增大。阴极相对湿度在低电流工况下对 R_{ct1} 也有明显的影响,过低的相对湿度会增高 R_{ct1} ,但在高电流时阴极相对湿度影响较小,而阳极相对湿度对 R_{ct1} 几乎没有影响。从图5(b)可得, R_{ct2} 随电流增大而缓慢减小;阴、阳极相对湿度在低电流时对 R_{ct2} 有显著影响,在高电流时可缓慢地减小 R_{ct2} ,且阴极相对湿度对 R_{ct2} 的影响略大于阳极。图5(c)和(d)展示了等效电容 C_{d1} 、 C_{d2} 的变化趋势,等效电容的值越大则容抗越小,越有利于电堆性能。在低电流时,工作电流和阴、阳极相对湿度的升高都会增大传



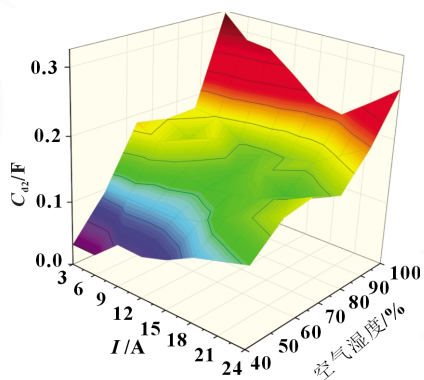
(a) 传质阻抗



(b) 传荷阻抗



(c) 传质电容



(d) 传荷电容

图5 阴极相对湿度改变的阻抗变化

质部分的等效电容 C_{d1} ; 当工作电流增大到 9 A 以上时, 相对湿度对 C_{d1} 不再有明显影响, 而工作电流成为影响 C_{d1} 的决定性因素。对于传荷部分的等效电容 C_{d2} , 相对湿度对 C_{d2} 的影响比工作电流更为明显, 高相对湿度可以提高 C_{d2} , 且阴极相对湿度影响较阳极更大。工作电流只在低相对湿度时有明显影响, 低电流低相对湿度会造成极低的 C_{d1} 和 C_{d2} 值。

综上, 进气的相对湿度增加可以降低欧姆阻抗, 改善电堆性能。对于传质阻抗和传荷阻抗, 相对湿度的影响只在极端工况如低电流且低湿度时才比较突显, 电流则成为影响的主要因素。在低电流时, 低相对湿度会显著提高传质阻抗, 这种情况会随着工作电流的增大迅速缓解, 电堆在工作 6~9 A 时表现出了最小的传质阻抗。然而随着电流的继续提升, 反应气体消耗加快以及膜电极水含量的增加加重了电堆内部的气体分配不均, 使传质阻抗持续增大。对比图 3 与图 5, 传质阻抗值较欧姆和传荷阻抗更大, 且在 9~24 A 之后传质阻抗随电流的增大趋势与极化曲线电压随电流的减小趋势较为一致, 传质阻抗逐渐成为电压损耗的主要原因。而随着电流和相对湿度增大, 阴极反应界面的质子与氧气的反应活性提高, 电堆内部反应加快, 导致电堆的传荷阻抗降低, 传荷部分的电容增加。

3.2 PEMFC 电堆的膜干特征

由于 PEMFC 在低电流密度且低相对湿度时更容易出现膜干故障, 取实验 1、2 和 6 对比观测膜干故障。比较图 3 中的 1、2 和 6 的极化曲线, 可以发现实验 1 由于阴极相对湿度过低, 电堆内部由于过度缺水而膜干, 其在 3~9 A 的低电流时性能表现格外差, 取三组实验电流为 3 和 6 A 的阻抗谱对比如图 6 所示。从电流方面, 可以发现实验 1 中电流 3 A 相较于 6

A 的阻抗谱实部和虚部都显著较大, 且在高频段的初始值基本与电流呈正相关, 即欧姆阻抗与电流正相关, 但实验 1 中 3 与 6 A 的欧姆阻抗相差显著而在另外两组实验时相差不明显。从相对湿度方面, 在同一电流时实验 1 相较于实验 2, 高频阻抗弧随阴极相对湿度的提高急剧减小 (即传荷阻抗减小), 且欧姆阻抗同样显著减小; 而实验 2 相对于实验 6, 在同一电流时阻抗弧大小随相对湿度的提高减小幅度相对平缓很多, 但是欧姆阻抗也明显减小。

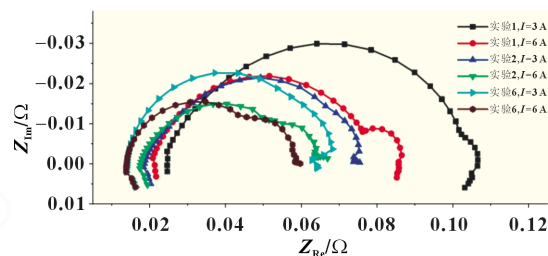
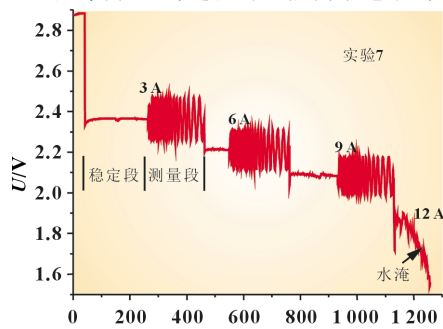


图6 膜干阻抗谱对比

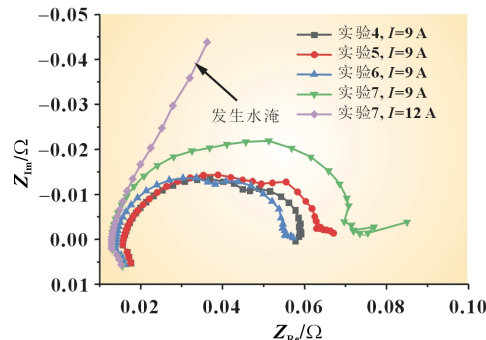
综上, 出现膜干时的电化学阻抗谱重要表现是出现异常大的高频初始值, 即欧姆阻抗异常大; 阻抗弧急剧增大, 阻抗谱的实部与虚部急剧增大, 特别是在高频段, 即传荷阻抗异常大。其可归因于较低水合程度导致反应界面上的反应粒子活性较低, 传荷减慢; 此外低频段的传质阻抗会在一定程度上增大, 但相对来说变化幅度较小。

3.3 PEMFC 电堆的水淹特征

与膜干故障相反, 水淹故障应在高电流且高相对湿度的工况下观测。为实现水淹, 本文在一个高于 PEMFC 电堆的温度下 100% 加湿反应气体 (即实验 7), 因此反应气体在通入电堆时会因为冷凝少量的液态水进入电堆从而加大水淹的可能性。在图 7(a) 中, 当实验 7 加载电流至 12 A 时, 电堆的输出电压出现持续下滑, 这很有可能由于电堆内部扩散层表面



(a) 实验7测量电压数据



(b) 水淹阻抗谱对比

图7 水淹时电压与阻抗谱的变化

出现过量的水导致了水淹造成的。对比该次实验在工作电流为9 A时与其他实验在9 A时的阻抗谱,如图7(b)所示。可以发现实验7加载至9 A时的阻抗弧在所有测量频域都较其他几次测量更大,尤其在低频段出现了扩散受限的紊乱频率点,结合输出电压的下滑和实验工况的特殊性,可以判断此时出现水淹。而图7(b)中阻抗弧整体明显变大意味着快要水淹时电堆拥有较大的传荷阻抗和传质阻抗,其中传质阻抗增大得尤为突出,而在其他相对湿度情况下这种变化并不明显。当水淹出现时,阻抗弧在高频段仍然与水淹出现前相似,但是在中低频段阻抗弧不再是类似半圆,而是呈45°直线,这是因为物质扩散受到限制,意味着此时的传质阻抗已经变得十分巨大。

综上所述,电堆发生水淹时同样会像膜干一样出现半径急剧增大的阻抗弧,即阻抗实部和虚部都增大,传荷阻抗与传质阻抗增大。但由于电化学反应扩散过程受限,水淹时传质阻抗的变化会更为突出,欧姆阻抗相较于正常工作时不会有较大区别。所以当进行PEMFC的阻抗测量时出现低频弧段整体异常增大,即传质阻抗异常增大而欧姆阻抗无明显变化时一般意味着即将发生水淹。

4 总结

对PEMFC电堆进行EIS监测可以更加深入地了解电堆内部的反应情况和水状况。本文根据电堆的特征得到了适宜的等效电路,在不同进气的相对湿度和工作载荷下监测了电堆的电化学阻抗谱。总结了在工况变化时电堆阻抗谱的变化规律,通过分析欧姆阻抗、传荷阻抗、传质阻抗以及等效电容的变化趋势来解释电堆内部活动,并提出了电堆出现膜干和水淹故障的EIS特征。得出结论如下:

(1)本文采用的R(RC)(RC)等效电路与实验测得的数据可以较好地拟合,并且通过拟合数据对比,证明了等效电路的可行性。

(2)电堆工作电流的增大会加快反应速率并降低传荷阻抗,增加反应产水以及反应物的消耗从而增大传质阻抗。而进气相对湿度的增加,特别是阴极相对湿度的增加可以有效地降低电堆的欧姆阻抗,且在低工作电流时会明显改善传荷阻抗和传质阻抗。

(3)电堆以恒定电流运行时,出现膜干故障会具有较大的欧姆阻抗和传荷阻抗,在阻抗谱上的表现是阻抗弧右移,高频段弧变大;出现水淹故障时,电堆的主要表现为传质阻抗很大,传荷阻抗也存在一定增大而欧姆阻抗稳定,在阻抗谱上的表现是中低频段弧变大甚至趋近直线。

参考文献:

- [1] 郭建伟,王建龙. 电化学阻抗谱在质子交换膜燃料电池动态的先导应用[J]. 电化学, 2018, 24(6): 687-696.
- [2] ZHANG X, ZHANG T, CHEN H, et al. A review of online electrochemical diagnostic methods of on-board proton exchange membrane fuel cells[J]. Applied Energy, 2021, 286: 116481.
- [3] GOMADAM P M, WEIDNER J W. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells [J]. International Journal of Energy Research, 2005, 29(12): 1133-1151.
- [4] LE CANUT J, ABOUATALLAH R M, HARRINGTON D A. Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(5): A857-A864.
- [5] DEBENJAK A, GAŠPERIN M, PREGELJ B, et al. Detection of flooding and drying inside a PEM fuel cell stack[J]. Strojniški Vestnik-Journal of Mechanical Engineering, 2013, 59(1): 56-64.
- [6] ROY S K, ORAZEM M E. Analysis of flooding as a stochastic process in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells by impedance techniques[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(1): 212-219.