



交流阻抗技术在质子交换膜燃料电池上的研究进展

蔡光旭^{1,2}, 郭建伟², 王佳¹

(¹中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266003; ²清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有低温、高效、零排放等特点, 是有效解决环境污染和能源危机的发电装置, 然而其内在电化学、传输机理不明确限制了其发展。交流阻抗技术 (EIS) 作为研究电极过程动力学和表面现象的重要手段, 应用在 PEMFC 上受到高度重视。本文概括介绍了 EIS 的应用原理以及对于 PEMFC 的测量方式, 并重点结合电池电极中典型的阻抗谱解析, 总结了近来 EIS 在电池和材料两个方面的研究进展, 从原位极化分析、材料性能评估及反应机理剖析等几个方面予以深入, 详细分析了各阻抗元件参数对电池和材料改进的指导作用, 进而展望了 EIS 在燃料电池上的应用前景, 指出除了采用等效电路加以分析以外, 结合数学模型推导将更加完美呈现出阻抗谱数据的特点。

关键词: 交流阻抗技术; 电极; 材料; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: TM 911.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2014) 01-0056-08

DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2014.01.010

Application of electrochemical impedance spectroscopy to study of proton exchange membrane fuel cell

CAI Guangxu^{1,2}, GUO Jianwei², WANG Jia¹

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong, China;

²Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: With the advantages of low temperature, high-efficiency and zero-emission, the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) as a generator device, has been considered to solve the crucial issues in environment and energy. However, the unclear electrochemical and transfer mechanisms for PEMFC inhibit its developments significantly. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is regarded as an important tool to clarify the electrode dynamics and surface adsorption. To review the recent EIS application on PEMFC systems and key materials, this paper generally introduces the application mechanism of EIS and the measurement for PEMFC, and penetrates into its *in situ* polarizations, materials evaluations and the reaction mechanisms with typical impedance spectrum analysis to analyze the significance of impedance element parameters on the improvement of the battery and material. Further the prospect of EIS application to PEMFC is also presented. In order to analyze the data of impedance spectrum in detail, it is better to combine equivalent circuit fitting with mathematical model simulation.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy(EIS); electrode; material; proton exchange membrane fuel cell(PEMFC)

收稿日期: 2013-08-20; 修改稿日期: 2013-10-06。

基金项目: 国家自然科学基金 (51273103, 50873050) 和国家 973 计划 (2012CB215500) 项目。

第一作者: 蔡光旭 (1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为甲醇燃料电池阳极反应机理研究。联系人: 郭建伟, 副研究员。E-mail jwguo@mail.tsinghua.edu.cn。

燃料电池 (fuel cell, FC) 作为一种新型发电装置, 不受卡诺循环限制, 理论能量转化效率高 (可达 90% 以上), 且反应的唯一产物是水, 能有效地避免环境污染, 是真正意义上的清洁能源, 在可持续发展的 21 世纪必将成为一种最有发展潜力的新型电源^[1-3]。近年来, 采用固态电解质高分子膜为电解质的质子交换膜燃料电池 (PEMFC), 作为第五代燃料电池其工作温度在 80~100 °C, 并具有结构简单、稳定环保等特点, 以纯 H₂ 为燃料, 在汽车、移动设备及低功率热电联产 (CHP) 系统等方面展示出了很大的发展潜力。为拓宽燃料范围, 对甲醇^[4-5]、甲烷、二甲醚等进行了尝试, 发现在不同程度上出现电池阳极催化剂毒化的问题。然而无论采用何种燃料, 电池内部的电化学机理仍处于探索阶段, 另外, 由于阴极氧还原的难点, 在和甲醇燃料的阳极中毒现象共存时, 使电池行为复杂化, 上述电化学问题显著制约了其作为前沿电池发展。

交流阻抗技术 (EIS) 是一种暂态电化学测量技术, 属于交流信号测量范畴, 具有测量速度快, 对研究对象表面状态干扰小的特点, 能够对电极过程动力学以及表面状态进行深入探讨, 已在电化学机理判断上做出了重大贡献^[6]。EIS 可以快速检测 PEMFC 的各种阻抗变化, 与不同电极过程相联系, 则可准确地反映多步反应过程以及对应吸附过程。随着 PEMFC 的发展, 通过引入合理的参比电极或重构电极体系, 可以获得全电池、半电池、电极反应的图谱, 进而揭示各种极化现象发生的本质原因。目前, EIS 在研究 PEMFC 上主要体现在以下几个方面: ①提供电池宏观信息, 以选择电池最佳操作条件及优化电池结构; ②建立电池的电路模型并获得电化学参数, 以认识影响因素; ③区别电池中电解质膜、催化层、气体扩散层等对性能的贡献, 从而可以诊断电池问题所在; ④区别不同电极过程对总电阻的影响, 如电子转移电阻、传质电阻等以优化电极。近年来越来越多的研究者采用 EIS 对 PEMFC 进行研究, 然而不同电池体系使得内部电化学机理难以统一, 为此本文对相关研究综述, 以图明确未来发展方向, 从而推动其进步。

1 EIS 的原理和应用

1.1 基本原理

EIS 是采用一个频率可变的小幅正弦波电压 (或电流) 信号, 对测试体系微扰以激励阻抗响应, 从而得到体系相应参数。为保证 EIS 测量的有效性,

电极系统须满足因果性、线性、稳定性 3 个条件^[6-7], 一般要求扰动的电压信号振幅在 5~15 mV 左右, 电流信号在工作电流的 10% 以下^[8-10]。

当用一个角频率为 ω 、振幅足够小的正弦波电压信号对稳定电极扰动时, 相应电极就会作出角频率为 ω 的正弦波电流响应, 由于正弦波具有矢量的特性, 对于一个模值为 E_0 (或 I_0) 并从水平位置起旋转了一个角度为 ωt 的矢量电压信号 E_t , 在复平面内可以用式 (1) 表示。

$$E_t = E_0 \cos(\omega t) + iE_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

由于扰动信号与响应信号存在一定相位差 φ , 从而相应电流信号 I_t 为式 (2)。

$$I_t = I_0 \cos(\omega t + \varphi) + iI_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

根据 Euler 公式[式 (3)]

$$\exp(i\varphi) = \cos \varphi + i \sin \varphi \quad (3)$$

则式 (1)、式 (2) 可整理为式 (4)、式 (5)。

$$E_t = E_0 \exp(i\omega t) \quad (4)$$

$$I_t = I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)] \quad (5)$$

则电池阻抗 Z_ω 可以用 Z_0 和相位角 φ 表示为式 (6)。

$$\begin{aligned} Z_\omega = E_t / I_t &= E_0 \exp(i\omega t) / I_0 \exp[i(\omega t + \varphi)] \\ &= Z_0 \exp(-\varphi) = Z_0 (\cos \varphi - i \sin \varphi) \end{aligned} \quad (6)$$

按 φ 的同步特征, 阻抗可区分为电阻、电容、电感 3 种形式, 电阻即是阻抗 Z 表达式的实部, 此时 $\varphi=0$, 与激励信号同步; 电容、电感的电流因与电位存在超前、滞后 $\pi/2$ 现象, 则虚部分别为 -1、+1。图 1 示出了最常用的 RC 并联电路, 其阻抗谱表现为第一象限的容抗弧, 当频率 ω 无限大时, 由于电容“通交流阻直流”的特性, 此时电路短路, 则阻抗谱交于原点; 当频率无限小时, 仅表现出电阻特性, 从低频处与实轴的交点 R 可以确定反应电阻; 随中间频率 ω 的变化, 则 RC 的混合特性表现出半

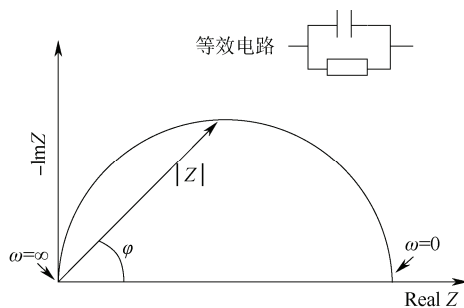


图 1 理想状态下的阻抗谱图 (RC 并联)

圆弧特征。由于测量体系均存在溶液电阻或接触电阻 R_1 , RC 并联电路与 R_1 串联会形成最简单的实用阻抗形式。然而, 实测的阻抗谱往往包括多个容抗弧及感抗弧, 更为复杂的是燃料电池在第二象限可能出现容抗弧, 对不同的阻抗谱分析, 可以深入认识反应机理^[11]。

1.2 阻抗谱解析

分析阻抗谱一般采用两种手段, 一种是建立数学模型并求出模型参数, 然后推测电极系统的动力学过程及机理, 此种方法能够完美呈现阻抗谱数据的特点, 但在燃料电池反应机理推导及假设上十分困难^[12-13]; 第二种方法则是根据拟合结果倒推^[7, 14]阻抗谱的等效电路图, 通过认识电路中的基础元件及物理意义, 判断电极过程及机理, 其难点是基础元件与电池内部的联系。EIS 在燃料电池领域的应用上, 主要是通过电池的电路模型, 以认识电化学参数的意义, 大多数电池碰到的问题在于难以区分其阴极、阳极贡献, 对电极的单独研究则可以认识其基础科学问题, 指明电池改进方向。

对于电池的阻抗谱分析, 往往要把阴阳极阻抗贡献放在一起, 探讨总反应电阻, 根据欧姆定律, 电池的内阻越小, 所提供的电流值就越大。图 2 是对直接甲醇燃料电池进行阻抗谱测试的结果, 由图 2 可以看出, 图谱主要由高频感抗、第一象限容抗弧以及第四象限感抗弧构成的, 所以相对应的电路由电感、电容和电阻三种元件构成。阻抗谱拟合采用分段拟合的方法, 电感 L_1 与电阻 R_1 用来拟合高频

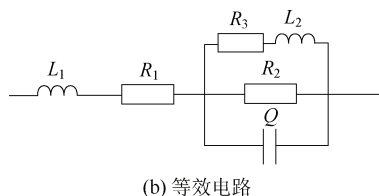
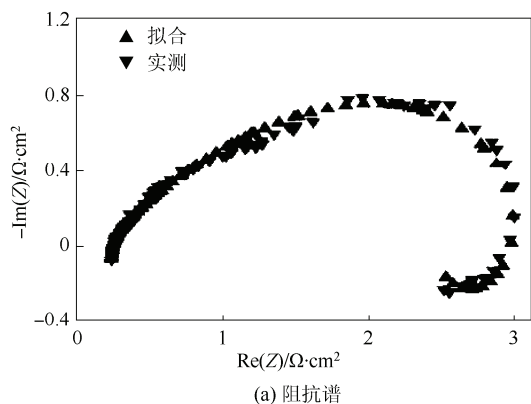


图 2 DMFC 的阻抗谱和等效电路^[15]

电感, 在图谱中 R_1 是电感与实轴交点, 可以直接读出, 容抗弧采用 R_2 与电容 C 并联来拟合, 感抗弧采用 R_3 与 L_2 串联进行拟合, 其中电感 L_1 主要由连接线路、负载以及测试仪器等产生的^[16], R_1 代表电池的膜电阻^[17], 也是其中唯一一个物理意义明确的元件, 其他元件由于阴阳极共同影响难以明确对应电极过程。金宝舵等^[15]认为 R_2 主要是由阴极氧还原反应产生, 表示其反应电阻, 而 R_3 和 L_2 是由于阳极甲醇反应存在吸附弛豫效应产生的, 与甲醇反应速率有关, 元件参数拟合对于操作条件以及电极组成的优化是有指导意义的, 所测阻值越小, 电池性能越好。

图 3 是对 Pt 电极上阴极氧还原反应进行的阻抗测试图谱及拟合电路, 图 3(a)中主要分为高频、中频、低频 3 个区域弧, 分别对应了图 3(b)等效电路中三部分电阻。在酸性溶液中, Pt 催化的氧还原反应主要通过以下两种方式进行。

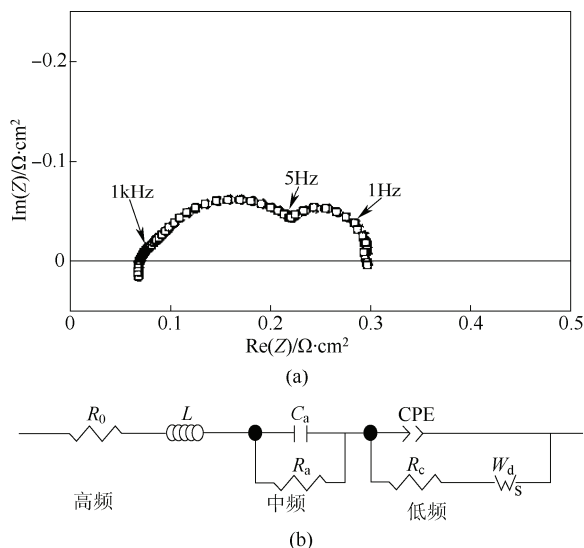
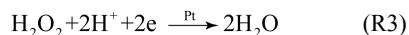
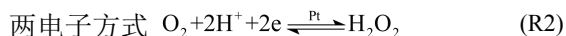
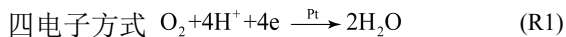


图 3 典型的氧还原阻抗图谱以及等效电路模型^[18]



上式中 R1 和 R3 是快反应, 而 R2 属于慢反应。在阻抗谱中反应快慢直接体现在频率的高低上, 因此等效电路中的 R_0 与 L 表示了 1 kHz 以上的阻抗弧, 其中 R_0 是体系的溶液电阻以及接触电阻之和, 而 L 通常认为是导线感抗造成的, C_a 与 R_a 表示 1 kHz 到 5 Hz 的中频容抗弧, 其中 R_a 直接与反应 R1 和 R3 相联系, 小于 5 Hz 的容抗弧则反应了较慢的

反应 R2 和传质过程，分别由 R_c 和扩散电阻 W_d 表示，在改变实验条件的情况下，通过各元件参数的变化可以分析相应的动力学过程，为电极的改进提供依据。

1.3 原位测量和非原位测量

EIS 原位测量是对工作状态的电池进行无损测试，而非原位检测一般在三电极体系进行^[19]，可以更准确地反映出电池材料的性能。

电池在工作中会发生电化学极化、欧姆极化、传质极化现象，采用 EIS 原位检测 PEMFC 时，由于在电池上加一个参比电极十分困难，所以对电池的测量实际上是在两电极体系下进行的，获得的全电池阻抗谱难以区分阴阳极影响。采用一定的处理方法可以解决这个问题，比如降低阴极催化剂载量强化阴极极化^[20]，或者在一个电极里通入氢气以构成氢电极，从而作为辅助电极和参比电极，测量另一电极极化^[21]。在多数氢气为原料的电池中，可以采用后一种方法，而对其他燃料类型的电池则具有很大误差。

由于原位检测体系耗时耗力、结果不准确，对 PEMFC 研究更倾向于非原位检测。非原位检测采用经典三电极体系，包括工作电极、参比电极、辅助电极，电解质一般为硫酸^[22]或者碱性溶液^[23]。工作电极通常是在玻碳电极或圆盘电极等上面涂一薄层催化剂，参比电极则根据电解质的种类可以选择 SCE、NHE、Ag/AgCl 或 Hg/HgCl。非原位检测可以简单快速对电池材料进行评价，可操作性高、成本低而且结果准确，在电极应用上已较为成熟。

2 EIS 在 PEMFC 上的研究应用

2.1 在电池性能上的应用

EIS 在电池的原位检测上已展现出了其卓越优势。作者课题组以往做了大量探索，郭建伟等^[24]通过对不同电位状态下的 PEMFC 进行 EIS 分析，提出等效电路可以用 $LR_1[QR_2]$ 表示，并发现随放电电位升高，系统电阻 R_1 （主要是膜电阻）和电荷转移阻抗 R_2 （阴极氧还原的反应电阻）均呈上升趋势，并澄清了在高、低放电电位下内阻上升及下降的趋势，其内在原因在于水抑制了气相传输及电荷转移过程，导致电池内部趋向于电容状态。黎家纯等^[25]探索了 DMFC 的动态 EIS 行为，通过 $L_1R_1[QR_2(L_2R_3)]$ 等效电路进行了模拟解析，发现随工作电流的升高，系统电阻 R_1 和阴极电荷转移电阻 R_2 均呈下降趋势，而低频电感 L_2 和低频电阻 R_3 的

降低与阳极甲醇的电氧化行为相关。金宝舵等^[20]通过降低阴极催化剂载量强化了阴极氧还原反应，对动态 DMFC 提出了改进等效电路模型 $L_1R_1(Q_2R_4)[Q_1R_2(L_2R_3)]$ ，其电路中添加的 Q_2R_4 反映了甲醇渗透对阴极氧还原反应的影响，研究发现温度升高时，阴阳极传质加快，更多甲醇渗透到阴极，占据阴极活性位，参数变化表现为膜电阻 R_1 的减小和 R_4 的增大，同理认识了空气流量、甲醇流量对 DMFC 中阴极电化学反应和传质极化的影响。上述进展已可初步实现对动态电池的定量分析。

电池局部由于受液态水、气体传质影响，易导致电极表面电压、电流分布不均匀，是电池放大的难点。Reshetenko 等^[26-28]将电池流道分成了 10 段，如图 4，分别做了 EIS 检测，采用 $RL(CR_1)[Q(R_2W)]$ 等效电路模式对阴极流道阻抗谱进行了拟合，重点考察了氧还原反应电阻 R_1 与氧气由溶液扩散到催化剂表面的传质电阻 W 。发现阴极气体进口处的电池由于相对湿度低，水合作用不足，电子转移电阻 R_1 比较大，而出口处电池表面氧气浓度低，在图谱中出现了低频传质阻抗 W ，同时利用电池的分段 EIS 测量方法检测气体扩散层局部阻抗的变化。上述努力极大促进了对电池局部的认识。

EIS 是研究电池性能衰减的重要工具。Kim 等^[29]通过对单电池进行连续 EIS 测试，首先测试电池的总阻抗谱，然后在阴极通入氢气的条件下测试了阳极阻抗谱，进而通过扣除总阻抗谱中的阳极阻抗得到阴极阻抗谱，并发现电池阴极欧姆电阻增加是衰减的根源，这与阴极水淹及催化剂团聚等原因密切相关。Jeon 等^[30]利用 EIS 测定了 DMFC 连续工作 435 h 后的状态，发现膜电阻增加最大至 71%，而阴极和阳极电阻分别增大 24% 和 5%，确认了膜电阻的失效主因。Kim 等^[31]测试了燃料电池堆的性能减退情况，EIS 结果表明性能衰减是由于阴极电解质的损失，导致阴极催化层质子传递电阻增加，在谱图上表现为阴极反应电阻显著增大。

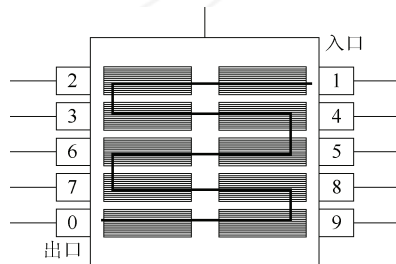


图 4 分段电池测试结构图

2.2 在材料性能上的应用

2.2.1 在关键材料膜上的应用

质子交换膜是 PEMFC 的核心部件, 电导率是评价质子传输能力的重要指标。通过 EIS 谱图可以测量膜电阻, 进而根据公式 (7) 计算质子传导率。

$$\sigma = \frac{a}{R \cdot b \cdot d} \quad (7)$$

其中, σ 为电解质膜的电导率, S; a 为电解质膜的有效长度, cm; b 为电解质膜的宽度, cm; d 为电解质膜的厚度, μm ; R 为膜的电阻, Ω 。

阻抗谱图中容抗弧在高频处与横轴的交点就是膜电阻, Rhim 等^[32]制备出质子交换容量在 0.25~2.24 mmol/g 的阻醇型复合膜, EIS 结果表明该膜的质子电导率达到了 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm。Zaidi 等^[33]将磺化聚醚醚酮 (SPEEK) 分别与磷钨酸、磷钼酸和磷钨酸钠复合, EIS 确认其具有较高的质子传导率。黄绵延等^[34]通过 EIS 检测发现制得的共混膜电导率与 Nafion115 膜相当, 但由于共混膜的厚度比 Nafion115 膜薄 1/3 左右, 膜电阻较小, 其电池性能比由 Nafion115 膜制备的电池好。Chien 等^[35]在 Nafion211 膜中添加了 5% 和 10% 的活性炭, 利用活性炭的吸水能力增强电解质膜的导电性, EIS 发现添加 5% 活性炭的 Nafion 膜导电能力最强, 而添加 10% 活性炭的 Nafion 膜的传质电阻最小。上述进展主要依赖 EIS 技术, 而传统的四电极体系测量则逐渐淡出。

2.2.2 在关键材料催化剂上的应用

催化剂是提高 PEMFC 性能的关键因素, 目前普遍使用的 Pt 系纳米型催化剂, 其电化学环境下的稳定性、催化活性均有待提高。在 EIS 中, 容抗弧的半径代表了反应电阻大小, 直接反映催化剂的催化性能, 受到高度关注。

Wu 等^[36]对 Pt 催化剂在不同载体上的负载进行了考察, 通过 EIS 比较了单壁和多壁碳纳米管上的反应电阻, 如图 5 所示。单壁碳纳米管阻抗弧半径要比多壁碳纳米管小很多, 催化活性更高, 对于掺杂其他原子的碳纳米管, 阻抗图谱拟合结果表明, 掺杂 5.1%N 的纳米管的常相位角元件 CPE 值减小, n 值增大, 且反应电阻是没掺杂 N 纳米管的 1/3, 表现出良好的催化活性^[14]。

由于 H_2 中含有微量 CO, 以及采用甲醇为原料时易产生 CO, 均会强吸附于 Pt 催化剂表面, 形成 CO 毒化。Sugimoto 等^[37]对 DMFC 的 $(\text{CO})_{\text{ads}}$ 中毒效应进行了 EIS 分析, 发现甲醇在阳极的氧化与其过

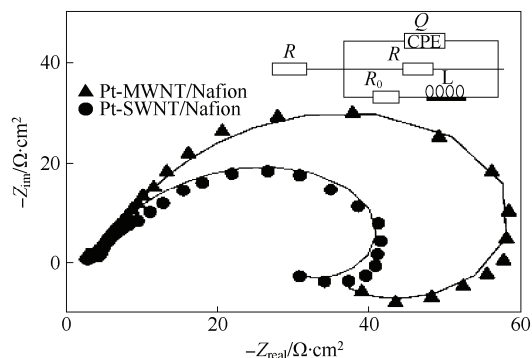


图 5 单壁与多壁碳纳米管上 Pt 催化甲醇氧化的阻抗谱

电位密切相关, 对于 Pt/C 催化剂, 在电极电位低于 0.45 V 时, 只显示出了类电容的性质, 在电极电位高于 0.6 V 时, 出现了电感行为, 通过等效电路模型 $R_s[CR_\infty(R_0L)]$ 可较好解释上述现象。目前解决毒化问题的途径就是在 Pt 的基础上加入第二组分金属, 如 Pd、Ru、Sn 等, 或加入第三组分 Mo 等增加催化活性^[38]。Wang 等^[39]比较了 DMFC 阳极催化剂 PtRuNi/C 和 PtRu/C 的催化活性, 通过 EIS 分析出在 400~500 mV 电压范围内反应控制步骤是 CO_{ads} 的吸附反应, 在 600~800 mV 转变为 OH_{ads} 的吸附反应, 并发现 PtRuNi/C 受 CO_{ads} 毒化作用较小, 催化活性较高。Tang 等^[40]研究了 Pd-Pt/C 催化剂的 CO 毒化问题, 得到的阻抗谱由三个半圆弧构成, 并认为高频阻抗弧半径较小, 代表燃料气体与扩散层的接触电阻, 中频容抗弧半径较大, 代表了催化剂表面的反应电阻, 而低频的感抗弧与中间产物 CO 和 H 的吸附、解吸有关, 发现 Pd-Pt/C 比 Pt 催化剂显著提高了抗毒化能力。除了 Pt 系催化剂, 目前新兴的非 Pt 催化剂也逐渐进入人们视线。Zhang 等^[41]利用 EIS 考察了 23~80 °C Fe-N/C 催化剂的活性, 拟合出开路电压下的反应电阻, 计算了交换电流密度, 发现温度越高电流值越大。

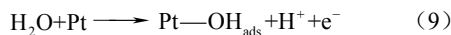
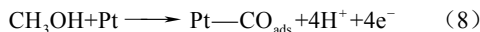
EIS 对电极的研究也有所突破, Matar 等^[42]通过 EIS 发现了在相同的催化剂载量的情况下, 随着阴极催化层厚度的增加甲醇渗透的影响减弱。You 等^[43]使用硫酸镁溶液处理催化剂, 提出了改变催化层的涂层方法, 采用 EIS 发现阴极电阻减小 30%。Jeng 等^[44]采用 EIS 对高载量催化剂的 DMFC 阳极进行了优化, 发现阴极亲水聚合物 Nafion 含量对电池性能具有很大的影响。

2.2.3 EIS 对电化学机理的研究

EIS 的应用首先是围绕整个 DMFC 电池反应进行机理研究, Müller 等^[45-46]最先提出对 DMFC 的

EIS 检验方法, 可对阳(阴)极动力学、阳(阴)极传质及膜的导电性单独检验, 成为对 DMFC 发展至关重要的工具。

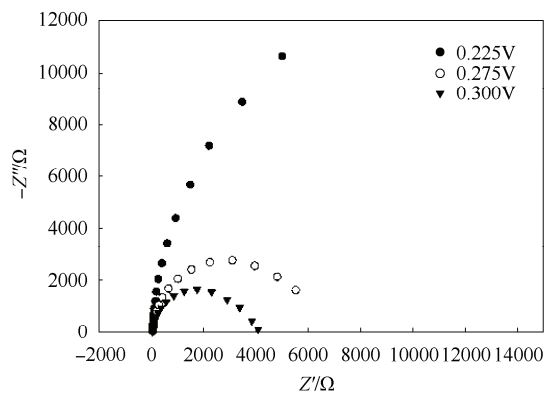
随着 EIS 应用, 对阳极甲醇的电氧化反应进行了单独的电极考察。通过直流电化学手段以及一些表征手段如红外光谱等, 甲醇的电氧化步骤已初步确定, 主要分式(8)~式(10) 3 个基本反应^[47-48]。



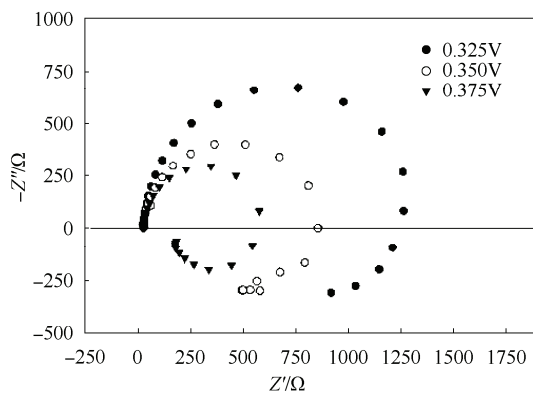
直流电化学手段可以快速对反应机理进行判断, 但是无法检测催化剂表面状态的动态变化, 这一限制影响了对甲醇氧化机理的深层认识, 而 EIS 恰好弥补了这方面的缺陷。Hsing 等^[49]研究了 Pt/C 电极上甲醇的电氧化反应, 分别测了 0.225~0.500 V 的甲醇阳极反应的阻抗谱, 如图 6 所示。发现在 0.225~0.400 V 时, 随着电压的升高, 反应的电子转移电阻即阻抗弧半径呈下降趋势, 电极电势大于 0.3 V 后出现了明显的电感现象, 而当电位大于 0.4 V 后, 电子转移电阻增大, 且在 0.420 V 以后, 谱图在第二象限出现离散点。Huang 等^[50]在 0.5 mol/L

CH_3OH 和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液体系研究了甲醇的氧化反应, 测量 -0.25~0.60 V 范围内的 EIS, 同样发现电压达到一定数值后出现“负电阻”, 而且在继续升高电压后谱图回到第一象限, 并认为这可能受 CO 和 OH_{ads} 的反应速度影响, 至于后来“负电阻”消失与反应产生氧气有关。Wang 等^[41]采用 EIS 研究 PtRuNi/C 和 PtRu/C 对甲醇氧化反应的催化活性时, 同样发现了此类问题。接着又对甲醇和甲酸的电氧化反应作了比较, 甲酸的阻抗谱图在不同电压下都是出现在一、二象限的容抗弧, 而甲醇则比较复杂, 随着电压不同由一、四象限转换到一、二象限, 进而得出结论, 甲醇电氧化在不同电压下控制步骤发生改变^[51]。

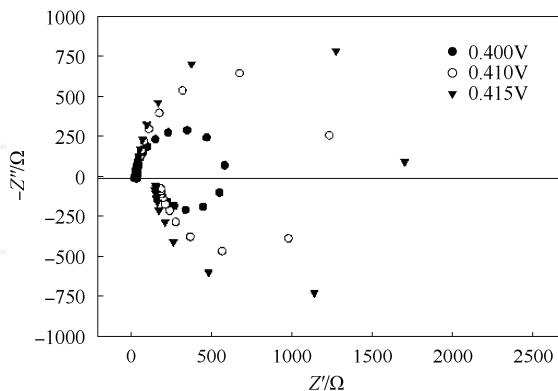
阴极氧还原反应 (ORR) 由于具有不良的动力学特征, 是 PEMFC 技术的瓶颈, ORR 总是在远离平衡电位的高超电位下才有可能发生, 受电氧化催化和传质的双重控制, 为了减弱传质影响, 一般采用旋转圆盘电极研究。Shanmugam 等^[52]比较了涂有 Pt/TiO₂ 和 Pt/C 催化剂的玻璃碳电极 (GC) 的 ORR 阻抗谱, 发现在 Pt/TiO₂ 上 ORR 的电子转移电阻是 Pt/C 的一半。Huerta 等^[53]研究了纳米金催化剂下 ORR



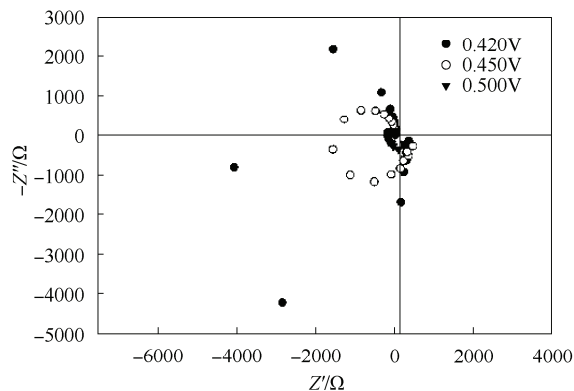
(a)



(b)



(c)



(d)

图 6 0.225~0.500 V 的甲醇氧化反应的阻抗谱

的反应机理,在旋转圆盘电极转速为 1000 r/min 的条件下,通过 EIS 发现,在电压高于 0.38V 时,阻抗谱图中只有一个弧,并且反应电阻随着电压降低而减小,而在电压低于 0.38 V 后出现两个弧,解析结果表明高于 0.38 V 时 O_2 生成 H_2O_2 释放两个电子,之后 H_2O_2 溶于水中,低于 0.38 V 时在生成的 H_2O_2 的基础上继续反应生成 H_2O ,再次释放两个电子,完成四电子放电过程,并通过阻抗数据得到塔菲尔斜率,与直流结果相一致。由于反应机理与物化方程式密切相关,从方程式入手与阻抗谱数据相结合,将使得机理分析更加透彻,此研究方式将成为燃料电池机理研究的一个重要方向。

3 结论与展望

以往研究进展表明,交流阻抗技术在燃料电池的关键材料膜电阻、催化剂研究上已趋于成熟,但是受制于纳米材料的结构特征,形成的电极及电池的研究仍处于探索阶段,特别是对电极的传质现象深入急待突破,以促使对电池的深层认识。EIS 扩展应用所面对的一个复杂问题就是阻抗数据的解析,多数研究采用的等效电路方法^[54-55],能够直观地判断电极过程和机理,但是难于准确地将电学元件与电极过程联系,而数学模型方法^[56]推导过程相对复杂,与应用上结合困难,仍然需要研究者的艰苦努力。

目前交流阻抗在燃料电池上的应用主要是频率域的瞬态测量,获得的阻抗数据是频率的函数,其缺点是低频测量时耗时长易导致体系不稳定,而时间域测量可以解决这一问题,并通过傅里叶变换(FT)将时间域数据转换为频率域,但是相关方面进展较少,此方向上的进一步研究将会完善 EIS 在燃料电池上的应用,为燃料电池研究提供更多的信息,推动燃料电池走上商业化道路。

参 考 文 献

- [1] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-32.
- [2] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状[J]. 电源技术, 2008, 32 (10): 649-654.
- [3] Claude Lamy, Deborah J. Jones. Do not forget the electrochemical characteristics of the membrane electrode assembly when designing a proton exchange membrane fuel cell stack[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (28): 10406-10423.
- [4] Neburchilov V, Martin J, Wang H J, et al. A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells[J]. *J. Power Sources*, 2007, 169 (2): 221-238.
- [5] Song S, Maragou V, Tsiakaras P. How far are direct alcohol fuel cells from our energy future[J]. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2007, 2 (4): 203-209.
- [6] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 26-32.
- [7] Gheem E V, Tourwe E, Pintelon P, et al. A theoretical approach for modelling electrochemical impedance measurements using a rational function in $j\omega$ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 613 (2): 186-192.
- [8] Abe T, Shima H, Watanabe K, et al. Study of PEFCs by AC impedance, current interrupt, and dew point measurements[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151 (1): 101-105.
- [9] Romero-Castanon T, Arriaga L G, Cano-Castillo U. Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 118 (1): 179-182.
- [10] Yuan X, Sun J C, Blanco M, et al. AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack Part I: Stack impedance[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161 (2): 920-937.
- [11] Maddala J, Sambath K, Kumar V, et al. Identification of reaction mechanism for anodic dissolution of metals using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 638 (2): 183-188.
- [12] 武刚, 李莉, 徐柏庆. PtRu/C 催化剂上甲醇电化学化的电化学阻抗谱[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26 (4): 715-718.
- [13] Maranzana G, Mainka J, Lottin O, et al. A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83 (12): 13-27.
- [14] Wu G, Swaidan R, Lia D. Enhanced methanol electro-oxidation activity of PtRu catalysts supported on heteroatom-doped carbon[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 (26): 7622-7629.
- [15] 金宝舵, 王树博, 谢晓峰, 等. 阴极低铂载量催化剂直接甲醇燃料电池的交流阻抗谱[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48 (12): 2110-2113.
- [16] Silva V B, Rouba A. Hydrogen-fed PEMFC: Overvoltage analysis during an activation procedure[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, 671: 58-66.
- [17] 陈胜洲, 王松青, 林维明. 聚吡咯修饰 Nafion 膜直接甲醇燃料电池的性能[J]. 化工进展, 2012, 31 (3): 541-544.
- [18] Zhai Y, Bethune K, Bender G, et al. Analysis of the SO_2 contamination effect on the oxygen reduction reaction in PEMFCs by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159 (5): 524-530.
- [19] Yuan X, Wang H J, Sun J C. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32 (17): 4365-4380.
- [20] 金宝舵, 郭建伟, 谢晓峰, 等. 操作条件对 DMFC 阴极阻抗谱参数的影响[J]. 高等学校化学学报, 2009, 29 (11): 2258-2261.
- [21] Lin R, Cao C H, Zhang H Y. Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(5): 4648-4656.
- [22] Zhang H Y, Lin R, Cao C H, et al. High specific surface area $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ promoted Pt/C electro-catalysts for hydrogen oxidation and CO oxidation reaction in PEMFCs[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (22): 7622-7627.
- [23] Wagner N, Friedrich K A. Application of electrochemical impedance spectroscopy for fuel cell characterization: PEFC and oxygen

- reduction reaction in alkaline solution[J]. *Fuel Cells*, 2009, 09 (3): 237-246.
- [24] 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.
- [25] 黎家纯, 谢晓峰, 郭建伟. 直接甲醇燃料电池动态行为的交流阻抗研究[J]. *高等学校化学学报*, 2008, 29 (3): 564-568.
- [26] Reshetenko T V, Bender G, Bethune K, et al. Systematic study of back pressure and anode stoichiometry effects on spatial PEMFC performance distribution[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (24): 8700-8710.
- [27] Reshetenko T V, Bender G, Bethune K, et al. Systematic studies of the gas humidification effects on spatial PEMFC performance distributions[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69 (5): 220-229.
- [28] Reshetenko T V, Bender G, Bethune K, et al. Effects of local variations of the gas diffusion layer properties on PEMFC performance using a segmented cell system[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80 (10): 368-376.
- [29] Kim H, Shin S J, Park Y G, et al. Determination of DMFC deterioration during long-term operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160 (1): 440-445.
- [30] Jeon M K, Won J Y, Oh K S, et al. Performance degradation study of a direct methanol fuel cell by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53 (2): 447-452.
- [31] Kim J R, Yi J S, Song T W. Investigation of degradation mechanisms of a high-temperature polymer-electrolyte-membrane fuel cell stack by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220 (12): 54-64.
- [32] Rhim J W. Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: Proton and methanol transport through membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 238 (1-2): 143-151.
- [33] Zaidi S M J, Mikhailenko S D, Robertson G P, et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 173 (1): 17-34.
- [34] 黄绵延, 陈华艳, 郭剑钊, 等. DMFC 用 PES/SPEEK 共混阻醇质子交换膜[J]. *物理化学学报*, 2007, 23 (1): 44-49.
- [35] Chien H C, Tsai L D, Lai C M. Characteristics of high-water-uptake activated carbon/Nafion hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226 (3): 87-93.
- [36] Wu G, Xu B Q. Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174 (1): 148-158.
- [37] Sugimoto W, Aoyama K, Kawaguchi T, et al. Kinetics of CH₃OH oxidation on PtRu/C studied by impedance and CO stripping voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 576 (2): 215-221.
- [38] Wang Z B, Zuo P G, Yin G P. Investigations of compositions and performance of PtRuMo/C ternary catalysts for methanol electrooxidation[J]. *Fuel Cells*, 2009, 9 (2): 106-113.
- [39] Wang Z B, Yin G P, Shao Y Y, et al. Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165 (1): 9-15.
- [40] Tang Y F, Zhang H M, Zhong H X, et al. *In-situ* investigation on the CO tolerance of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts with low Pt content by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (3): 2129-2136.
- [41] Zhang J L, Zhang L, Bezerra C W B, et al. EIS-assisted performance analysis of non-noble metal electrocatalyst (Fe-N/C)-based PEM fuel cells in the temperature range of 23–80 °C[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54 (6): 1737-1743.
- [42] Matar S, Liu H T. Effect of cathode catalyst layer thickness on methanol cross-over in a DMFC[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56: 600-606.
- [43] You D, Lee Y, Cho H, et al. High performance membrane electrode assemblies by optimization of coating process and catalyst layer structure in direct methanol fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36 (8): 5096-5103.
- [44] Jeng K T, Chien C C, Hsu N Y, et al. Fabrication and impedance studies of DMFC anode incorporated with CNT-supported high-metal-content electrocatalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164 (1): 33-41.
- [45] Müller J T, Urban P M. Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 75 (1): 139-143.
- [46] Müller J T, Urban P M, Holderich W F. Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 84 (2): 157-160.
- [47] Holstein W L, Rosenfeld H D. *In-situ* absorption spectroscopy study of Pt and Ru chemistry during methanol electrooxidation[J]. *Journal of Phys. Chem. B*, 2005, 109 (6): 2176-2178.
- [48] Yajima T, Uchida H, Watanabe M. *In-situ* ATR-FTIR spectroscopy study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy[J]. *Journal of Phys. Chem. B*, 2004, 108 (8): 2654-2659.
- [49] Hsing I M, Wang X, Leng Y J. Electrochemical impedance studies of methanol electro-oxidation on Pt/C thin film electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149 (5): 615-621.
- [50] Huang T, Jiang R R, Zhang D, et al. AC impedance investigation of plating potentials on the catalytic activities of Pt nanocatalysts for methanol electrooxidation[J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2010, 14 (1): 101-107.
- [51] Wang Z B, Chu Y Y, Shao A F, et al. Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 336-340.
- [52] Shanmugam S, Gedanken A. Synthesis and electrochemical oxygen reduction of platinum nanoparticles supported on mesoporous TiO₂[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 18707-18712.
- [53] Huerta G V, Sanchez G R, Castellanos A R, et al. Electrochemical analysis of the kinetics and mechanism of the oxygen reduction reaction on Au nanoparticles[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 645 (1): 35-40.
- [54] Yang C, Wang J H, Xie X F, et al. Electrochemical behavior of surface treated metal bipolar plates used in passive direct methanol fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 867-872.
- [55] Reshetenko T V, Bethune K, Rocheleau R. Spatial proton exchange membrane fuel cell performance under carbon monoxide poisoning at a low concentration using a segmented cell system[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218 (12): 412-423.
- [56] Wu Gang, Li Li, Xu Bo-Qing. Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50: 1-10.