

质子交换膜燃料电池在不同放电状态下的阻抗分析

尚德华¹, 马斌¹, 张广升¹, 郭烈锦¹, 刘洪潭^{1,2}

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 迈阿密大学
机械工程系, FL 33124, 美国科勒尔盖布尔斯市)

摘要: 针对质子交换膜燃料电池在不同放电状况下具有不同阻抗的特性, 通过电化学阻抗谱法测量了单蛇形流场质子交换膜燃料电池在不同放电电流下的电化学阻抗谱图, 并通过 $R(QR)$ 等效电路模拟得到电池在不同工作状态下的电路元件参数. 实验结果表明, 由于随着放电电流的增大, 电池内的水由少到多再到过量, 从而引起电极上的反应过程由慢到快再变缓, 因此电池内部的电荷转移电阻先减小后增大. 在大电流情况下, 由双电层充放电效应引起的附加阻抗比较明显, 使得放电电流越大, 电池的系统阻抗增大越显著, 而在中等放电电流(5 A)时, 电池系统的阻抗最小.

关键词: 质子交换膜; 燃料电池; 电化学阻抗谱

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)05-0622-04

Analysis of Impedance with Different Discharge Current in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

SHANG Dehua¹, MA Bin¹, ZHANG Guangsheng¹, GUO Liejin¹, LIU Hongtan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. Department of Mechanical Engineering, University of Miami, Coral Gables, FL 33124, USA)

Abstract: Considering the fact that proton exchange membrane (PEM) fuel cell has different impedance performances under different discharge currents, a PEM fuel cell with single serpentine flow field was investigated with electrochemical impedance spectroscopy, and the $R(QR)$ equivalent circuit was used to calculate the circuit element parameters. The experimental results show that water in the fuel cell increases from insufficient to sufficient and then excessive with the increasing discharge current. Accordingly, the electrochemical reaction rate on the electrodes increases first and then decreases, thus the charge transfer resistance decreases and then increases. The impedance of PEM fuel cell increases obviously for high discharge currents due to the accessional impedance produced by double-layer effect, while the impedance reaches minimum at medium discharge current (5 A).

Keywords: proton exchange membrane; fuel cell; electrochemical impedance spectroscopy

作为一种新型的能量转化装置, 质子交换膜燃料电池(PEMFC)是最有希望应用于未来电动汽车的动力源, 目前已成为能源科学领域中的研究热点, 但人们至今对其内部作用机理仍未完全掌握^[1]. 通过采用等效电路分析电化学阻抗图谱的方法, 可以帮助我们研究 PEMFC 的内部机理. 有学者研究了

氢空气质子交换膜燃料电池的阻抗响应以及操作参数对燃料电池性能的影响, 突出了 CO 对阳极催化剂铂的影响^[2-4]; 建立了质子交换膜燃料电池的阻抗模型^[5-6]. 电化学阻抗技术目前已应用于研究多孔电极中的孔隙尺寸分布^[7], 评定 Nafion 膜的含水量及研究催化层/Nafion 界面的性质^[8], 并且在 PEMFC

的机理分析方面,已应用于单电池中气体扩散电极的相应研究^[9]. 本文利用电化学阻抗谱技术测量了不同放电状态下 PEMFC 的阻抗响应,并通过等效电路模拟得到了相应的电路元件参数.

1 实验系统

实验中采用美国 Fuel Cell Technologies 公司生产的燃料电池测试系统来控制并记录电池的各项工作参数. PEMFC 的活性面积为 16 cm^2 ($4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$),膜电极采用杜邦公司生产的 Nafion 112 CCM 电极,其铂载量为 $4 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^2$,扩散层采用 Toray 公司生产的 TGP-H 碳纸,厚度为 $375 \mu\text{m}$. 所采用的流场为单蛇形,包含 23 个拐角和 23 根脊,流道和脊的宽度分别为 0.75 和 0.95 mm,沟槽深为 1 mm,阳极和阴极气体采用顺流方式. 阻抗测试时使用的交流信号为:幅值 10 mA; 频率 $10 \text{ kHz} \sim 0.10 \text{ Hz}$,每 10 倍频间 6 个测量点.

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

实验条件:阴极和阳极反应气体加湿温度均为 343 K,电池工作温度为 343 K,氢气流量为 $300 \text{ cm}^3/\text{min}$,空气流量为 $900 \text{ cm}^3/\text{min}$,背压为 0.1 MPa. 实验中测量了放电电流由 1 A 到 14 A 的电化学阻抗,并绘制了 Nyquist 图和 Bode 图,如图 1~图 3 所示.

图 1、图 2 中频率沿实轴正方向逐渐减小,高频端与实轴的交点值相当于电池内阻和负载电阻的串联值,而圆弧的半径则体现了电池总体阻抗的大小. 从图中还可以看出,随着放电电流的增大,圆弧的半径先减小后增大,说明电池中阻抗的变化趋势也是先减小后增大,在中等放电电流(5 A)时阻抗最小. 另外,随着电流的变化,图中的圆弧角度也有所变化,这是由电池的双电层结构引起的弥散效应所造成的^[10].

从图 3 中可以更清楚地看到,在不同的放电电流下,PEMFC 的阻抗在高频区基本上保持一致,并且较小,这是因为在高频区,双电层效应对测量的阻抗影响不大,这时所反映的阻抗主要是系统电阻,为外电路阻抗和电池本身阻抗的串联^[2],包括气体流场板、气体扩散层等各层的纯电阻,质子交换膜的质子传导阻抗,以及各层之间的接触电阻. 在低频区,随着电流密度的增大,阻抗出现了明显的先减小后增大现象,特别当电流值较大时,PEMFC 的阻抗上

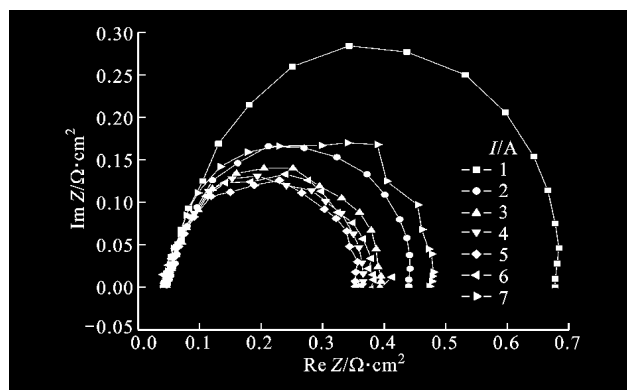


图 1 放电电流为 1~7 A 时的 Nyquist 图

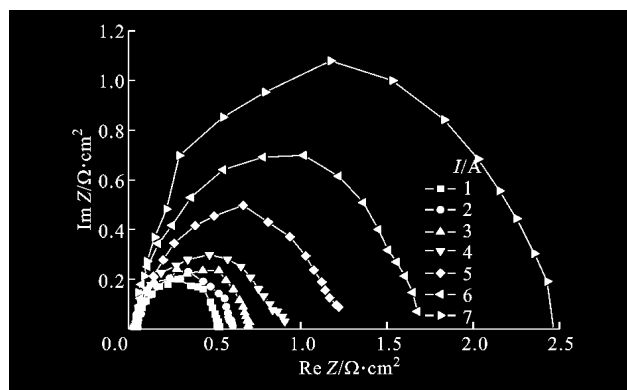


图 2 放电电流为 8~14 A 时的 Nyquist 图

升较快,这是因为当频率较低时,PEMFC 内部的双电层效应对测试更为敏感,电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面转移时受到的阻力更大.

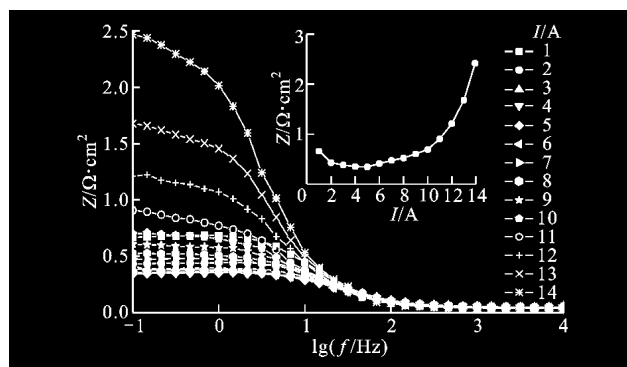


图 3 不同放电电流下导纳复平面内的 Bode 图

2.2 等效电路分析

分析 PEMFC 在不同放电状态下的电化学阻抗谱,需要同时考虑仪器接线的电感、电池的电阻、电极反应的电荷转移电阻及某些复杂的弛豫过程^[10]. 本文采用 $R(QR)$ 模型对实验结果进行模拟,图 4 是 PEMFC 工作条件下的等效电路图.

系统电阻 R_1 主要衡量电荷有效转移至外电路的难易程度,所涉及的膜电极物理实体包含质子交换膜、扩散层及部分催化层. 电荷转移阻抗 R_2 与常相位角元件 Q 的并联对应生成电荷可有效转移的过程, Q 体现非法拉第阻抗,仅改变双电层的充电状

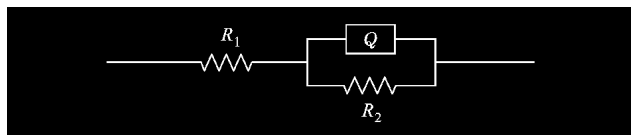


图4 PEMFC在放电状态下的等效电路图

态, R_2 为电池中的法拉第阻抗, 对应于电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面转移的过程^[11]。

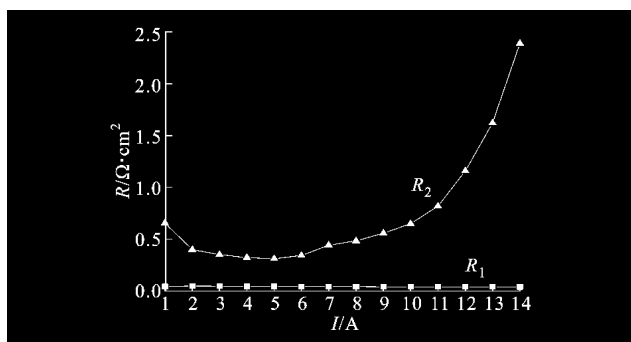
影响 R_2 的因素为电极电位、电极表面的状态变量及反应粒子在电极表面处的活度。电池内的水直接影响催化剂表面液膜的厚度, 从而对三相界面中的质子通道、电子通道及气体传输通道产生不同的影响, 也间接影响到反应粒子到达电极表面处的活度, 水过多有利于减小质子通道的阻力, 但增加了反应气体传输的阻力, 当反应生成的水较多时, 水的影响将大于其余因素的影响。

常相位角元件 Q 的阻抗

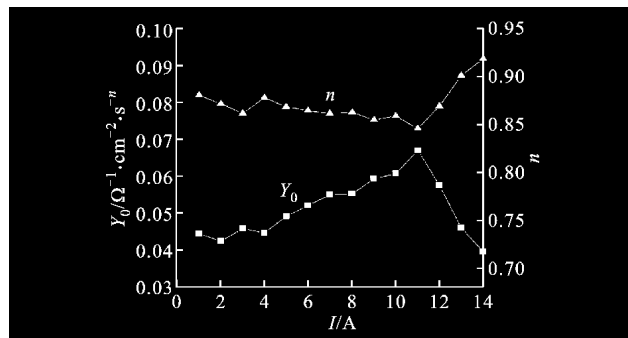
$$Z_Q = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n}$$

Q 涉及 2 个参数: 一个参数是导纳 Y_0 , 其值恒为正, 量纲是 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$, 表示在不同深度的孔内进行的电化学反应速度; 另一个参数是频率因子 n , 量纲为 1. n 的变化可决定相应的等效电路元件: 当 $n=1$ 时, Q 相当于理想电容 C ; 当 $n=0$ 时, Q 相当于纯电阻 R ; 当 $n=-1$ 时, Q 相当于电感 L ; 当 $n=0.5$ 时, Q 相当于 Warburg 浓差阻抗。

采用图 4 的 $R(QR)$ 等效电路和 Zsimpwin (EG&G) 阻抗分析软件对 PEMFC 的阻抗谱进行模拟分析, 得到了 PEMFC 在不同电流下各元件参数的变化情况, 如图 5、图 6 所示。

图5 系统电阻 R_1 和转移电阻 R_2 随放电电流的变化

从图 5 中可以发现, R_1 基本上保持在 $45 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 随放电电流的增大略有减小, 而 R_2 则远大于 R_1 , 并且随着电流的增大先减小后增大。可见, 电池各部分材料的电阻及因为组装而引起的接触电阻远小于由于双电层充放电、水积累造成的阻抗。随着

图6 常相位角元件参数 Q 随放电电流的变化

放电电流的逐渐增大, 电化学反应生成的水也逐渐增多, 而本身就饱和的阴极反应气体却是不断减少的, 因此在阴极必将导致水的积累, 再加上双电层的充放电效应, 使得电池的阻抗增大。放电电流越大, 这种趋势表现得越明显, 特别是当电流大于 11 A 时, R_2 升高得极其迅速。在中等放电电流 (5 A) 时, R_2 达到最小, 整个电池系统的阻抗也达到最小。从图 6 可以看出, n 值大体在 0.85 左右, 在 11 A 之前总体上随放电电流的增大而减小, 而在 11 A 之后则迅速上升, 甚至达到 0.92, 电池内部更接近于纯电容的趋势, 这可能是因为电池内积累的水量很多、电荷转移电阻增大所致。

3 结 论

本文采用电化学阻抗谱法和等效电路法测量并分析了 PEMFC 在不同放电状态下的电化学阻抗谱, 分析结果表明: PEMFC 的总阻抗随放电电流的增大有着先变小后变大的变化过程, 这主要是由于随着放电电流的增大, 电池内的水也由少到多再到过量, 从而引起电极上的反应过程由慢到快再变缓。随着电流的增大, 电池内部更接近于纯电容属性。在大电流的情况下, 再加上由双电层充放电效应引起的附加阻抗, 使得放电电流越大, 电池的阻抗增大越明显, 而由质子交换膜、扩散层及部分催化层引起的电荷传输阻抗和接触阻抗相对较小, 而且基本上没有变化。当在中等放电电流 (5 A) 时, 电池的总阻抗最小。

参考文献:

- [1] EG&G Technical Services, Inc. Fuel cell handbook [M]. 7th ed. Morgantown, West Virginia, USA: U.S. DOE, National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [2] CIUREANU M, ROBERGE R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells: experimental diag-

- nosis and molding of air cathodes [J]. *J Phys Chem: B*, 2001, 105 (17): 3531-3539.
- [3] TUOMAS M, MIKKO M, MATTI N, et al. Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack [J]. *J Power Sources*, 2002, 2(1): 261-272.
- [4] CIUREANU M, MIKHAILENKO S D, KALIAGUINE S. PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy [J]. *Catalysis Today*, 2003, 82(1/4): 195-206.
- [5] SORENSEN T S, KJELSTRU S. A simple Maxwell-Wanger-Bulter-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.
- [6] EIKERLING M, KOMYSHEV A A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Electrochemical Chemistry*, 1999, 475(2): 107-123.
- [7] SONG Hyun-Kon, JUNG Yong-Ho, LEE Kun-Hong, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(20): 3513-3519.
- [8] 张勇,吴玉厚,孙红,等. 交流阻抗法在质子交换膜燃料电池中的运用[J]. *能源研究与利用*, 2005(3): 3-5.
- ZHANG Yong, WU Yuhou, SUN Hong, et al. The application of AC impedance spectroscopy in PEMFC [J]. *Energy Research & Utilization*, 2005(3): 3-5.
- [9] 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 (PEMFC) by AC impedance method [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(8): 1477-1481.
- [10] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [11] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 310-315.
- (编辑 葛赵青 赵大良)