

# 低湿度下质子交换膜燃料电池的交流阻抗分析\*

杨金燕<sup>1</sup>, 魏小兰<sup>2</sup>, 黄敏文<sup>1</sup>

(1. 嘉应学院化学与环境学院, 广东 梅州 514015;  
2. 华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 采用 Nafion<sup>®</sup> 112 膜制备膜电极 (MEA) 并对质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 进行了无外增湿条件下  $E-I$  极化曲线和电化学交流阻抗谱 (EIS) 的测试。对比分析了 20 和 55 °C 时的交流阻抗谱图, 结果表明不同温度下 EIS 中代表质子传导电阻的  $R_{\text{hf}}$  值和电荷转移电阻的  $R_{\text{ct}}$  值有明显不同, 低电流密度下的  $R_{\text{hf}}$  值和  $E-I$  极化曲线上的欧姆极化区具有更好的一致性。电池在 15 mA · cm<sup>-2</sup> 的恒电流密度下放电时, 随着温度升高  $R_{\text{hf}}$  值和  $R_{\text{ct}}$  值都相继增大, 其中  $R_{\text{hf}}$  值随温度升高有显著变化, 是导致 PEMFC 在操作温度超过 45 °C 时性能降低的主要因素。

**关键词:** PEMFC; 交流阻抗谱; 电流密度; 温度

**中图分类号:** TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2010) 06-0132-04

## Analysis of AC Impedance in PEMFC under Low Humidity

YANG Jinyan<sup>1</sup>, WEI Xiaolan<sup>2</sup>, HUANG Minwen<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environment, Jiaying University, Meizhou Guangdong 514015, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The membrane electrode assembly (MEA) was constructed with Nafion<sup>®</sup> 112 membrane. The  $E-I$  polarization curves and the electrochemical impedance spectrum (EIS) of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) without external humidification were tested. By comparing with the EIS at 20 °C and 55 °C, the test results indicated that there were obvious difference between  $R_{\text{hf}}$ , which represented the ionic resistance, and  $R_{\text{ct}}$ , which corresponded to the charge transfer resistance at these two different temperatures. The values of  $R_{\text{hf}}$  under low current densities were consistent with the ohmic loss in PEMFC. The values of  $R_{\text{hf}}$  and  $R_{\text{ct}}$  increased with the increasing of the operating temperature when PEMFC was operated at 15 mA · cm<sup>-2</sup>. The value of  $R_{\text{hf}}$  changed significantly with the increasing of temperature, which was the main factor that caused the breakdown of PEMFC operating over 45 °C.

**Key words:** PEMFC; electrochemical impedance; current density; temperature

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是以固体聚合物为电解质的一类燃料电池, 在合适的操作条件下, PEMFC 可达到较高的比能量密度<sup>[1]</sup>。但是对于便携式质子交换膜燃料电池, 为了简化操作系统、提高电池的比能量密度, 往往需要放弃外加湿装置<sup>[2]</sup>。而在湿度降低后, Nafion 膜的质子电导率会急剧下降, 导致电池无法正常工作。因此拓宽便

携式 PEMFC 的工作温度范围已成为燃料电池研究领域的重点。

电化学交流阻抗谱 (electrochemical impedance spectrum, EIS) 是研究电极过程动力学和界面反应的一种重要手段, 可用于复杂单电池的信号分析过程, 在 PEMFC 的研究中发挥着重要作用<sup>[3-6]</sup>。Paganin 等<sup>[7]</sup>采用交流阻抗技术对 PEMFC 进行了不同

\* 收稿日期: 2010-07-08

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (9251401501000001)

作者简介: 杨金燕 (1970 年生), 女, 讲师; E-mail: yangjinyan@126.com

条件下交流阻抗谱图的测试,由测试结果分析了电池电位、催化层中铂负载、Nafion 含量、氧气和水在气体扩散电极中的传质等因素对全电池交流阻抗谱图产生的不同影响。Freire 等<sup>[8]</sup>用交流阻抗法研究了膜电极内水的反渗透现象,结果表明用 Nafion<sup>®</sup> 117 膜做电解质膜时,电解质膜的厚度增加,阻抗谱图低频区会出现相应的水反渗透的阻抗半圆弧,而厚度较小的 Nafion<sup>®</sup> 112 膜则表现出更好的水管理性能。郭建伟等<sup>[9]</sup>采用交流阻抗技术,通过建立合理的等效电路,分析了不同加湿温度下 PEMFC 内部的电化学反应,为分析燃料电池内部作用机理提供了重要理论依据。

本文以 Nafion<sup>®</sup> 112 膜制备膜电极 MEA,对全电池进行了无外增湿条件下极化曲线及相应交流阻抗谱图的测试,分析了温度、电流密度对单电池内部作用机理的影响,为进一步提高便携式 PEMFC 关键组件的制备技术提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 膜电极 MEA 的制备

将碳粉 (Vulcan XC-72R, Cabot Corp., USA) 和聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液以水和乙醇为溶剂混合,充分搅拌分散均匀,喷涂在 PTFE 处理过的碳纸 (180  $\mu\text{m}$ , Toray Industries, Inc., Japan) 上,制得扩散层。催化剂 Pt ( $w = 50\%$  Pt/C, Johnson Matthey) 和  $w = 5\%$  的 Nafion 溶液 (DuPont, USA) 按一定比例加入异丙醇溶剂中,充分搅拌,制得催化剂浆液,将制备好的催化剂浆液喷涂到扩散层上,制得催化层,控制催化层中阴极和阳极 Pt 载量为  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。将阳极、阴极和 Nafion<sup>®</sup> 112 膜在  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ MPa}$  下热压  $3 \text{ min}$  制得膜电极 MEA, MEA 的有效活性面积是  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 。

### 1.2 电池性能和交流阻抗谱的测试

将 MEA 和双极板组装成全电池,在 Arbin (Arbin instrument, USA) 燃料电池测试系统上记录电池的  $E-I$  极化曲线。燃料和氧化剂分别为干燥的氢气和空气,气体进样端压力为  $0.02 \text{ MPa}$ 。电池经过一定时间的活化,性能稳定后,进行相应条件下极化曲线和交流阻抗谱的测试。

全电池的交流阻抗谱测试是在 IM6e 电化学工作站 (Zahner - Elektrik, Germany) 上进行,将 IM6e 的对电极和参比电极与电池的阳极连接,工作电极和电池的阴极连接,交流频率范围是  $0.05 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ ,交流信号振幅是  $10 \text{ mV}$ 。通过外电路电子负载控制 PEMFC 在不同恒电流下放电,测试

不同恒电流下的阻抗谱图。

## 2 结果与讨论

图 1 是全电池在无外增湿条件下所测得  $E-I$  极化曲线。由图 1 可见,PEMFC 在  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时具有最高输出性能。温度从  $20$  升高到  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时,PEMFC 的输出性能逐渐升高。温度超过  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  后,PEMFC 的性能明显下降。对 PEMFC 进行了阻抗响应谱的测试。

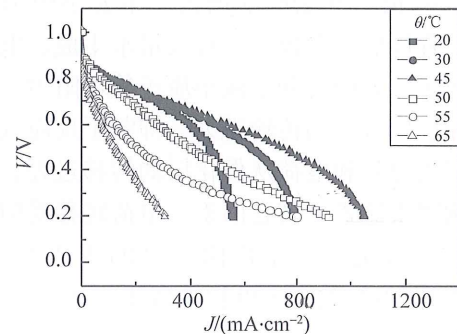


图 1 无外增湿条件下 PEMFC 在不同温度下的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of PEMFC at different temperatures without external humidification

### 2.1 电流密度对 EIS 的影响

图 2 是 PEMFC 在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  不同恒电流密度下放电时测得交流阻抗谱图。EIS 图中交流阻抗谱的频率沿实轴正方向逐渐减小。由图 2 可见, EIS 在高频端和  $x$  轴的交点值 ( $R_{\text{ir}}$ ) 随电流密度 ( $J$ ) 增加变化不大,略微有所减小。而中频区随  $J$  增大阻抗圆弧半径 ( $R_{\text{ct}}$ ) 则先减小后增大。分别用  $R_{\text{ir}}$  和  $R_{\text{ct}}$  对  $J$  作图,由图 3 可以更清楚地看出这种变化趋势。

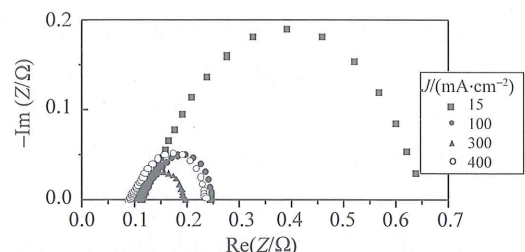


图 2 无外增湿条件下 PEMFC 在温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、不同恒电流密度时的交流阻抗谱图

Fig. 2 EIS of PEMFC spectra under different galvanostatic current densities at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  without external humidification

Varcoe 等<sup>[4]</sup>认为 EIS 中高频端和  $x$  轴的交点值相当于电池的内阻,通过对比实验发现, EIS 在高频区的特征主要影响多孔气体扩散电极中质子的传

导行为, 主要为膜阻抗,  $R_{hr}$  值越大, MEA 中质子的传导电阻越大。中频区阻抗特征则代表电荷转移电阻, 主要反映电化学反应的三相界面上不同电荷转移的难易程度, 相当于电极双电层电容。PEMFC 在 20 °C 下运行时, MEA 中不会发生水的蒸发损失, 电池经活化后, 质子交换膜处于湿润状态, 膜电阻没有发生大的变化, 只是随  $J$  增大略微有所降低。 $J$  增大后, 微孔电极中电化学反应速率增加, 因此  $R_{ct}$  逐渐减小, 而当  $J$  增大到  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,  $R_{ct}$  值又开始明显增大。主要是因为  $J$  增大到一定程度后, 阴极端会有大量水生成。电池内部水的增多一方面有利于减小质子传输阻力, 同时也会增加反应气体的传输阻力, 抑制了反应气体到达催化层的过程和电荷从催化层的转移过程, 这时水的影响因素遮盖了其它因素, 电荷转移受阻, 这是电池在低放电电位下内阻上升的重要原因<sup>[9]</sup>, 相应地在 PEMFC 的  $E-I$  极化曲线上浓差极化区出现极限电流密度现象。

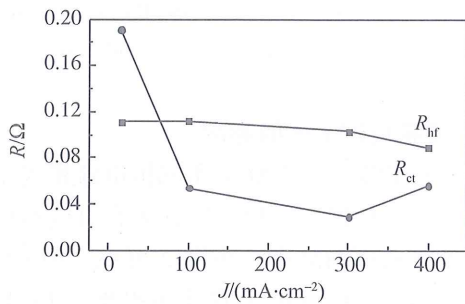


图 3 在 20 °C 时 EIS 谱图中  $R_{hr}$  和  $R_{ct}$  随  $J$  的变化  
Fig. 3  $R_{hr}$  and  $R_{ct}$  in EIS as functions of  $J$  at 20 °C

图 4 是 PEMFC 在 55 °C 下操作时所测得阻抗响应谱图, 将图中  $R_{hr}$  和  $R_{ct}$  值分别对  $J$  作图得图 5。由图 1 可知在 55 °C 时 PEMFC 的输出性能已明显下降。对比 20 和 55 °C 的 EIS 谱图可以看出, 55 °C 时 EIS 谱图中  $R_{hr}$  值随  $J$  有很大变化。在较低电流密度 ( $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 下,  $R_{hr}$  值高达  $0.58 \Omega$ , 和 20 °C 时的  $R_{hr}$  值 ( $0.11 \Omega$ ) 相比增加很多。随  $J$  增大  $R_{hr}$  值逐渐减小。在较高电流密度下和 20 °C 时所测得数值相近并基本保持不变。 $R_{ct}$  值同样随  $J$  增加而减小, 和 20 °C 时明显不同的是在  $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时  $R_{ct}$  值没有出现增大现象。

由 EIS 测试结果可以看出, 在无外增湿条件下, 当 PEMFC 操作温度升高到 55 °C 时, EIS 谱图中最大变化是较低电流密度下的  $R_{hr}$  值。无外增湿条件下, 电池在较低电流密度下放电时 MEA 内部

质子交换膜严重失水, 造成质子传导电阻急剧增加, 这是 PEMFC 在 55 °C 下操作时性能降低的主要原因。同时也说明在无外增湿条件下较低电流密度下的  $R_{hr}$  值才更具有代表性, 和极化曲线上的欧姆极化区具有更好的一致性。从 55 °C 时的 EIS 的测试还可以看出,  $J$  增大后,  $R_{ct}$  值没有出现增大现象, 说明此时 MEA 内部没有发生水淹现象, 同样  $E-I$  曲线上没有出现极限电流密度现象。

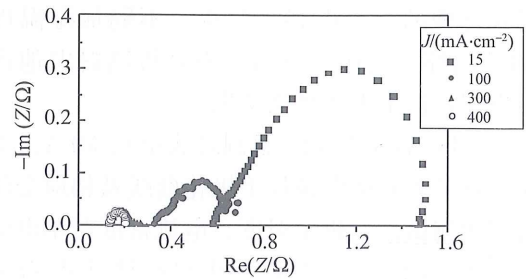


图 4 无外增湿条件下 PEMFC 在 55 °C、不同  $J$  时的交流阻抗谱图

Fig. 4 EIS of PEMFC spectra under different galvanostatic  $J$  at 55 °C without external humidification

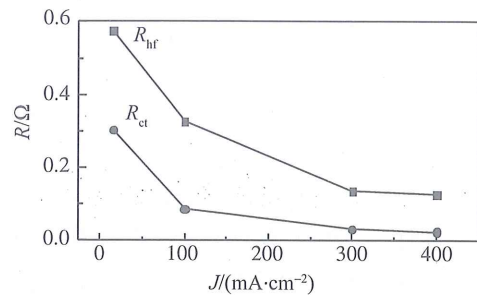


图 5 在 55 °C 时 EIS 谱图中  $R_{hr}$  和  $R_{ct}$  随  $J$  的变化  
Fig. 5  $R_{hr}$  and  $R_{ct}$  in EIS as functions of  $J$  at 55 °C

### 2.2 温度对 EIS 的影响

图 6 是控制 PEMFC 在较低电流密度  $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下放电, 不同温度时所测得阻抗响应谱图。

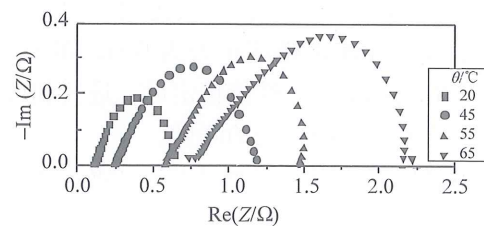


图 6 无外增湿条件下 PEMFC 在  $J = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 不同温度下的交流阻抗谱图

Fig. 6 EIS of PEMFC spectra at different temperatures without external humidification,  $J = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图7是相应的 $R_{\text{hf}}$ 值和 $R_{\text{ct}}$ 值随温度的变化图。可以看出在较低电流密度下,随温度升高,EIS测试中的 $R_{\text{hf}}$ 值明显升高。温度由20升高到45℃时, $R_{\text{hf}}$ 值随温度增加变化幅度较小,这时PEMFC的电极微孔内催化剂反应活性增强占主导因素,催化剂表面电化学反应速率增大,相当于等效电路中常相位角元件 $Q$ 值增大。 $E-I$ 极化曲线表现为上升趋势,45℃时电池性能达最大值。而当温度超过45℃时,MEA内严重失水,这时 $R_{\text{hf}}$ 值急速上升,质子传导电阻明显增加,遮掩了其它影响因素,成为导致电池性能降低的主导因素。在整个温度区间,反映电荷穿过两相反应界面向电解质转移难易程度的 $R_{\text{ct}}$ 值也随温度升高而有所增加,主要是因为温度升高,MEA内质子传导电阻增大,使得参加阴极氧还原反应中的质子的量减小,降低了阴极氧还原反应的活性, $R_{\text{ct}}$ 值也呈现增加趋势<sup>[4]</sup>。分析EIS测试结果,可以认为在无外增湿PEMFC关键组件的制备技术中,除了需要增加质子交换膜在低湿度下的质子电导率之外,还可以尝试增加MEA电极的亲水性,以降低电荷传导电阻,提高PEMFC在高温下的性能,拓宽电池操作温度范围。

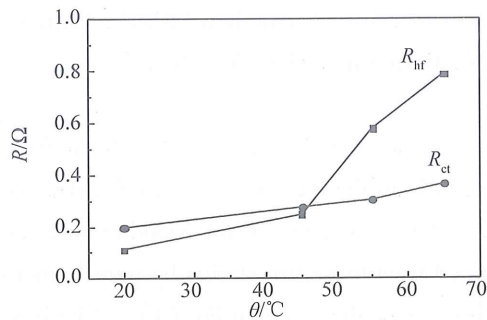


图7 在 $J = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时EIS谱图中 $R_{\text{hf}}$ 和 $R_{\text{ct}}$ 随温度的变化

Fig. 7  $R_{\text{hf}}$  and  $R_{\text{ct}}$  in EIS as functions of temperature,  $J = 15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

### 3 结论

对无外增湿条件下PEMFC在不同恒电流密度和温度下的EIS进行了测试分析。结果表明EIS测试结果和 $E-I$ 极化曲线具有很好的一致性。在20℃时 $R_{\text{hf}}$ 值随电流密度增大变化不大, $R_{\text{ct}}$ 值随电流密度增大先减小后增大,MEA内出现“水淹”现象。55℃时 $R_{\text{hf}}$ 值随电流密度增大发生很大变化,较低电流密度下的 $R_{\text{hf}}$ 值显著增加,成为导致电池性能降低的主要因素。较低电流密度下 $R_{\text{hf}}$ 值随

PEMFC的温度升高而升高,温度低于45℃时, $R_{\text{hf}}$ 值增长幅度不大,没有成为主要影响因素,而是电极微孔内催化剂反应活性增强占主导因素,因此PEMFC在45℃时具有最高输出性能。

### 参考文献:

- [1] WAKIZOE M, VELEV O A, SRINIVASAN S. Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes [J]. *Electrochim Acta*, 1995, 40 (3): 335 - 344.
- [2] ZENG R, WANG Y, WANG S L, et al. Homogeneous synthesis of PFSI/silica composite membranes for PEMFC operating at low humidity [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3895 - 3900.
- [3] GOMADAM P M, WEIDNER J W. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Int J Energy Res*, 2005, 29: 1133 - 1151.
- [4] VARCOEJ R, SLADE R C T, WRIGHT G L, et al. Steady-state dc and impedance investigations of  $\text{H}_2/\text{O}_2$  alkaline membrane fuel cells with commercial Pt/C, Ag/C, and Au/C cathodes [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21041 - 21049.
- [5] CIUREANU M, ROBERGE R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells: experimental diagnostics and modeling of air cathodes [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 3531 - 3539.
- [6] 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: 2110 - 2113.
- [7] PAGANIN V A, OLIVEIRA C L F, TICIANELLI E A, et al. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell [J]. *Electrochim Acta*, 1998, 43: 3761 - 3766.
- [8] FREIRE T J P, GONZALEZ E R. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells [J]. *J Electroanal Chem*, 2001, 503: 57 - 68.
- [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, 8: 1477 - 1481.