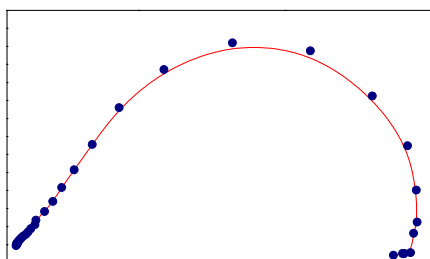


Исследование топливных элементов методом импедансометрии под нагрузкой



Астафьев Е.А., Левченко А.В., Лысков Н.В

AN3-Fuel cell impedance test

ООО “Элинс”

Институт проблем химической физики РАН
Лаборатория ионики твердого тела

Оглавление

Список сокращений	3
Цели работы:	3
Методы исследований:	3
Исследуемый объект:	3
Оборудование:	3
Условия проведения экспериментов	3
Режим H_2 - H_2 , O_2 - O_2 , 24 °C, 100% влажность, ЦВА.	4
Режим H_2 - H_2 , 24 °C, 100% влажность, стационарные исследования.....	6
Режим ТЭ, 24 °C, 100% влажность, импульсный потенциостатический метод.	8
Режим ТЭ, 24 °C, 100% влажность, ЦВА.	10
Режим ТЭ, 24 °C, 100% влажность, импеданс.....	11
Режим ТЭ, 60 °C, 17% влажность, импеданс.	15
Режим ТЭ, 65 °C, 100% влажность, импеданс.....	16
Список литературы:.....	19

Список сокращений

ТЭ – топливный элемент
МЭБ – мембранно-электродный блок
ЭХ – электрохимический
ГДС – газодиффузионный слой
НЧ – низкочастотный
ВЧ – высокочастотный
ЭДС – электродвижущая сила
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ВАХ – вольтамперная характеристика

Цели работы:

Исследовать ТЭ методом импедансометрии под нагрузкой и другими методами;
Выделить отдельные компоненты в спектре импеданса работающего ТЭ;
Сопоставить данные импедансометрии с другими ЭХ методами.

Методы исследований:

Постояннотоковые потенциометрический, потенциостатический, гальваностатический;
Импульсные потенциостатический и гальваностатический;
Циклическая развертка напряжения (потенциала);
Импедансометрия стационарная.

Исследуемый объект:

Топливный элемент на основе:
Мембрана - Nafion® NRE-212 Катализатор - E-TEK® (10% Pt on Vulcan);
ГДС – Toray.

Оборудование:

Потенциостаты P-30S (2A, 15B), P-150S (10A, 15B);
Импедансметры Z-1000P (1МГц-0.1Гц), Z-500PX (0.5МГц-14МГц) + AX-500PL (booster 5A);
Электронная нагрузка PL-50 (5A);
Измерительная ячейка 1см² (Electrochem®);
Оригинальная, специально разработанная, установка для увлажнения и нагрева газов.

Условия проведения экспериментов

Время установления влажности потоков и температуры ТЭ и газовой системы более 20 часов.
Время установления стационарных значений токов перед измерением стационарного импеданса от 40 до 70 мин (контроль по воспроизводимости последовательных спектров импеданса не хуже 1 % в НЧ

области), время установления стационарных значений токов в отдельных потенциостатических режимах от 15 мин до 4 часов.

Время "разогрева" МЭБ ТЭ до начала исследований более 50 часов.

Импедансметры были предварительно откалиброваны на измерительную ячейку для компенсации паразитной индуктивности до 1 (0.5) МГц программными методами. С целью снижения влияния сопротивлений контактов и их "дребезга" потенциальные электроды (Ref и Comp) подключались непосредственно к материалу газораспределительных элементов конструкции тестовой ячейки, соответствующие же им токовые к медным токосъемным пластинам.

Амплитуда переменного сигнала 2-4 мВ.

Режим H_2-H_2 , O_2-O_2 , 24 °C, 100% влажность, ЦВА.

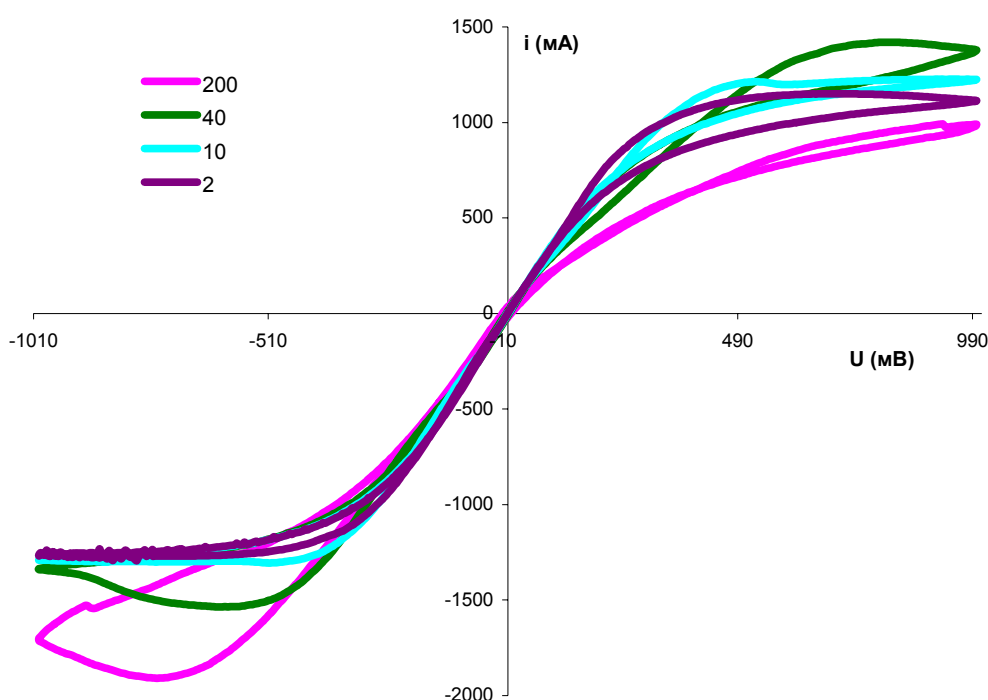


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы МЭБ в атмосфере водород-водород, при различных скоростях развертки напряжения (мВ/с).

Из циклической вольтамперограммы в атмосфере водорода была произведена оценка предельного диффузионного тока для ЭХ процессов, связанных с водородом. Оценочно, этот ток составил 1100 - 1300 мА. Циклическим вольтамперограммам давали установиться во времени до прекращения их изменения при переходе к последующему циклу развертки от предыдущего при непрерывной развертке (более 50-ти циклов, например, для высокой скорости развертки, и не менее трех для низкой). Развертку при этом начинали и останавливали при нулевом напряжении для снижения поляризации исследуемого образца.

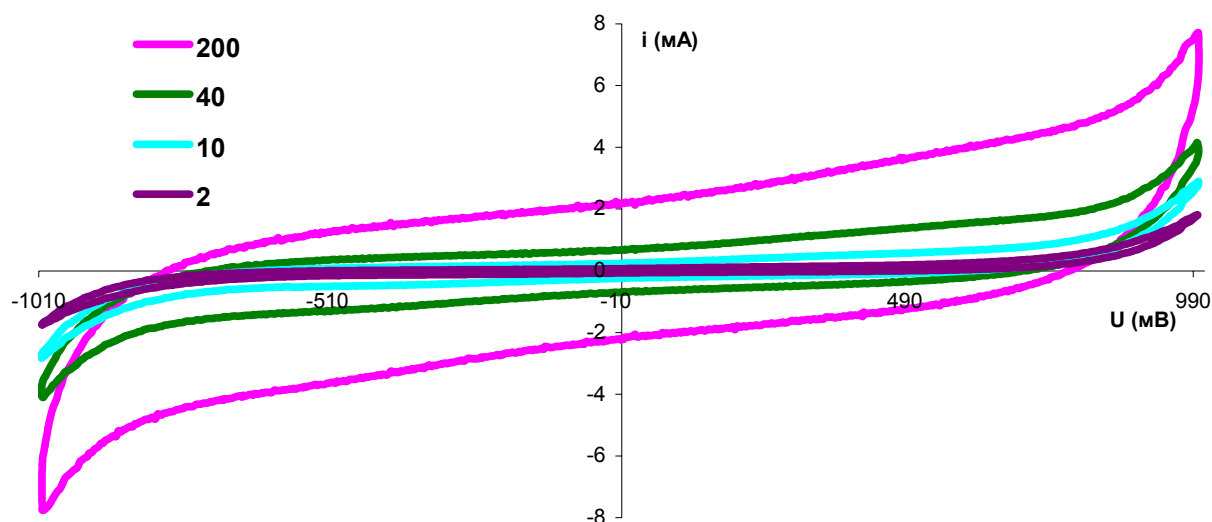


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы МЭБ в атмосфере воздух воздух, при различных скоростях развертки напряжения (мВ/с).

Из циклических вольтамперограмм в воздушной атмосфере можно сделать вывод, что на границе электрод-электролит не протекает каких-либо ЭХ процессов кроме перезаряда емкости двойного слоя и Фарадеевских процессов, связанных с кислородом, но последнее наблюдается только при сильном (более 800 мВ) отклонении поляризующего напряжения от нуля. При сопоставлении вольтамперограмм в атмосфере воздуха и водорода можно сделать вывод, что в водородной атмосфере также не протекает каких-либо процессов, кроме связанных с водородом.

Из гистерезиса ЦВА на воздухе рассчитывали емкости двойного слоя (в Фарадах) по формуле $C = Vi$, где V - скорость развертки напряжения (мВ/с), i - величина тока (мА) при нулевом значении поляризующего напряжения для установившейся во времени вольтамперограммы. Аналогично можно было бы рассчитать емкости и при других значениях напряжений, так как, как видно из ЦВА и по ЭХ свойствам исследуемой системы емкость двойного слоя должна зависеть от потенциала (в данном случае напряжения). Однако ввиду того, что этот расчет все равно носит приближенный характер и трудно сопоставим с другими методами (потому, как измеряются различные составляющие емкости двойного слоя при различных условиях и различными методами воздействий на него с целью получения информации о нем) эти расчеты произведены не были.

В целом полученные значения емкостей могут быть полезны для сопоставления их далее с расчетами из метода импедансометрии с целью разделения процессов (сопоставления расчетных емкостей эквивалентной схемы и ЦВА с целью доказательства правильности сопоставления элементов схемы и соответствующих им физическим – электрохимическим явлениям) в последнем.

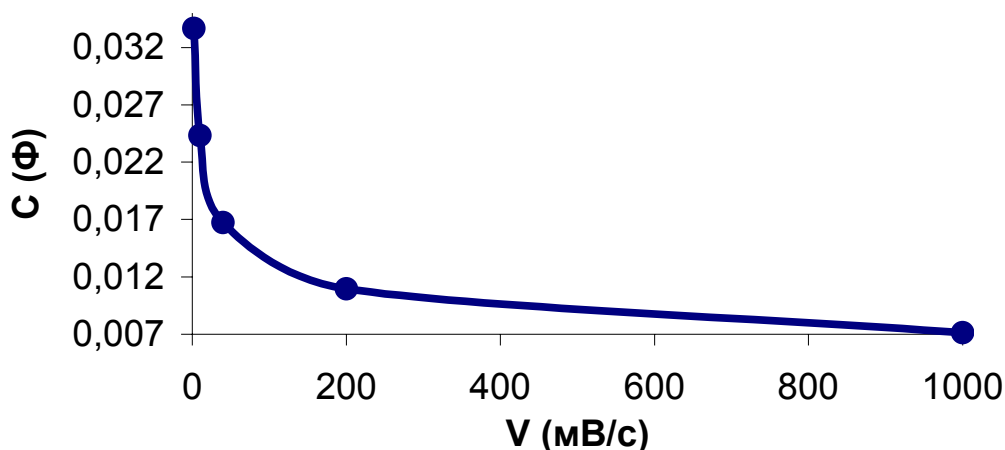


Рис. 3. зависимость емкости двойного слоя при напряжении 0 мВ по расчету из гистерезиса ЦВА МЭБ на воздухе от скорости развертки.

Из рис. 3. видно, что емкость растет с понижением скорости развертки поляризующего напряжения, что логично, т.к. с электроды МЭБ имеют очень развитую поверхность, которая полностью не отрабатывается даже на самых низких используемых скоростях развертки (в противном случае емкость от скорости развертки теоретически бы не зависела).

Режим H_2-H_2 , 24 °C, 100% влажность, стационарные исследования.

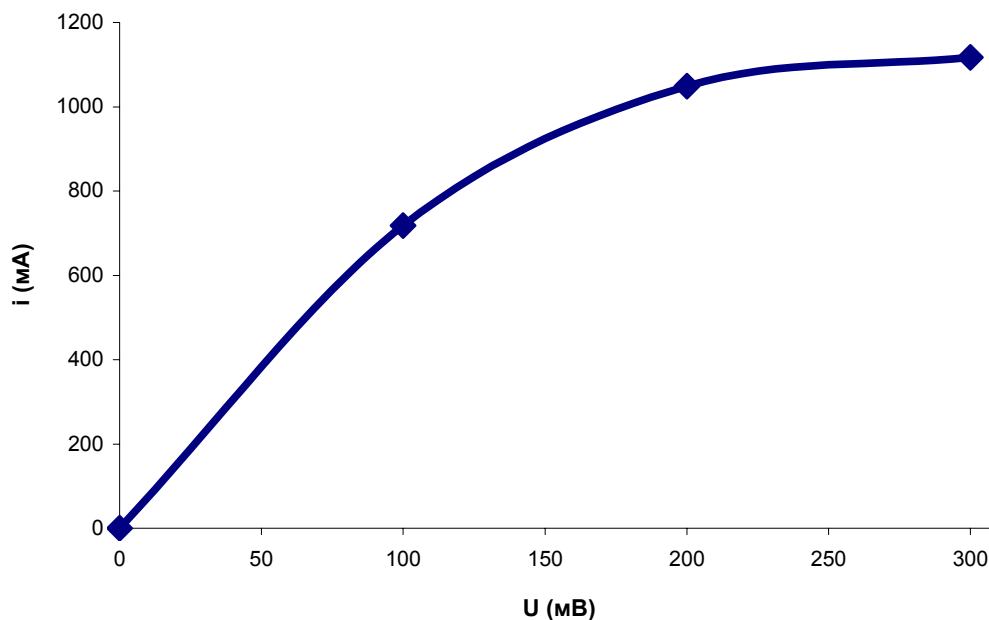


Рис. 4. стационарные поляризационные кривые электрода в атмосфере водорода (напряжение в пересчете на один электрод, то есть при значении на оси U в 300 мВ реально к ячейке было приложено 600 мВ).

Из стационарных поляризационных кривых в атмосфере водорода было получено уточненное значение предельного диффузионного тока по водороду, оно составило 1117 мА. Время установления стационарных токов от 15 мин в каждой точке. Также из стационарных измерений (поляризационной кривой) можно сделать вывод о том, что вклад в потери на активацию водородного (анодного в ТЭ) процесса составляет не более 30 мВ при токе 200 мА на один электрод, то есть пренебрежимо мал и из импедансометрии вряд ли будет выделен, а основной вклад в спектр импеданса будут иметь другие процессы (катодные). Такое предположение, прежде всего, основывается на высокой обратимости водородного процесса (скорости прямой – (связывания водорода) и обратной (выделения водорода) реакций близки).

Аналогично были произведены измерения в воздушной атмосфере, однако они не дали существенной информации ввиду значительно меньшей обратимости кислородных процессов по сравнению с водородными.

Из стационарных измерений в инертной атмосфере при малых (не более 100 мВ) отклонениях от равновесия было рассчитано значение электронного сопротивления МЭБ, оно составило более 66 Ком, время установления равновесия в этом случае оказалось весьма продолжительным – более 4.5 часов на точку (на каждое напряжение: 50, 100 мВ). Сопротивление при этом рассчитывали по закону Ома беря в рассмотрение только начальный линейный участок стационарной ВАХ в инертной атмосфере.

Режим ТЭ, 24 °С, 100% влажность, импульсный потенциостатический метод.

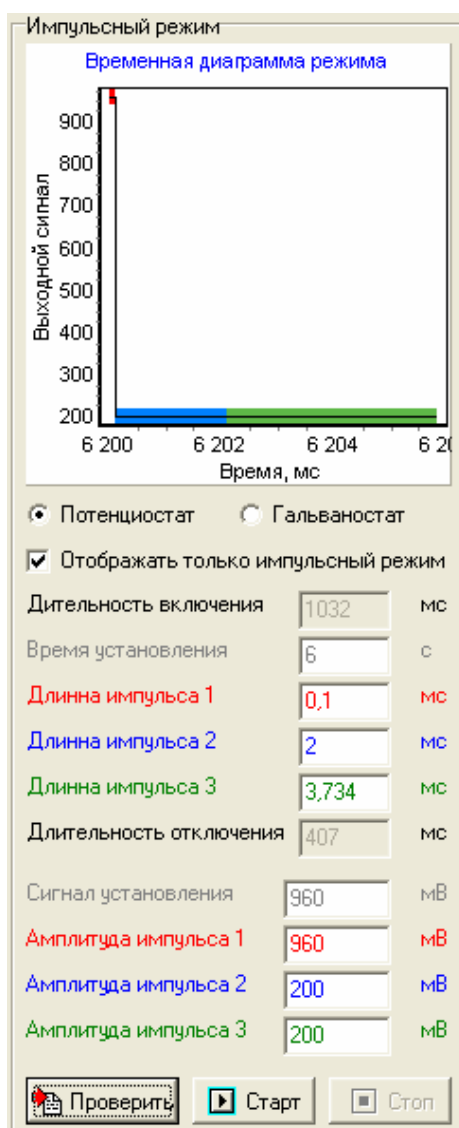


Рис.5. Внешний вид панели импульсного режима управляющей программы после проверки ввода параметров эксперимента для нагрузочного напряжения 200 мВ.

В этом методе исследований сначала давали установиться ЭДС ТЭ (не менее 2 мин), затем задавали в потенциостатическом импульсном режиме напряжение установления равное ЭДС, на время 5-7 с., величину первого импульса также задавали равной ЭДС (с малым, не более 100 мкс временем), величину же 2-го и 3-го импульсов брали равными тестируемому нагрузочному напряжению со временем 2-4 мс (для обеспечения скорости регистрации 5.86 мкс можно ввести оба по 2 мс, программа сама пересчитает необходимую продолжительность третьего импульса для заполнения всего импульсного массива данных на максимальной скорости регистрации). Таким образом ТЭ нагружался на весьма малое время и ЭДС полностью восстанавливалась и стабилизировалась за 2 мин для перехода к следующему значению нагрузочного напряжения. Величина первого импульса выбрана равной напряжению установления для того, чтобы весь

импульсный отклик системы был зарегистрирован на высокой скорости регистрации с целью контроля адекватности поведения исследуемой системы и прибора.

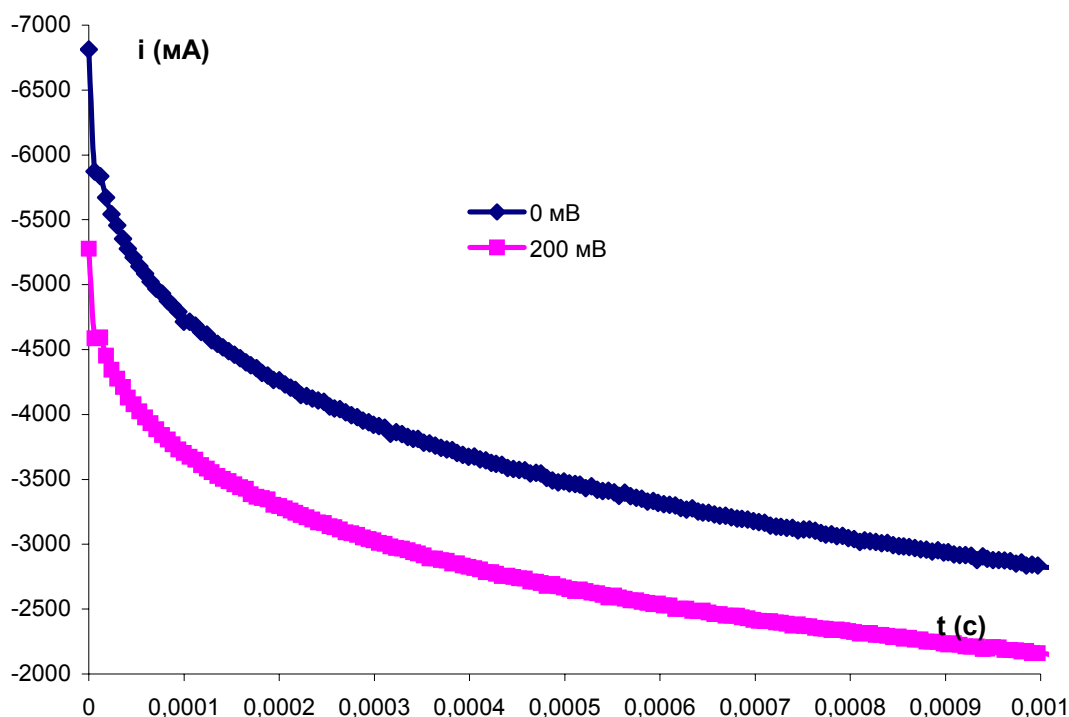


Рис. 6. Релаксация тока после наложения импульсной нагрузки.

Из импульсного метода может быть рассчитано суммарное значение омических потерь на ТЭ. В данном случае они составили 0,142 Ом. Интересно отметить, что при этом само значение импульсного тока весьма велико и составляет 6.8 А для короткого замыкания ТЭ. Расчет омических потерь проводили следующим образом: сопротивление есть разница ЭДС и нагрузочного напряжения деленная на амплитуду импульса тока. За величину импульса тока брали значение в первой точке после установления импульса (максимальное значение). При желании можно было бы проэкстраполировать это значение на момент запуска импульса (на 5.85 мкс назад), но ввиду того, что время установления импульса прибором составляет 3 мкс большого выигрыша в точности такой подход не даст, а даже наоборот может снизить точность расчета.

Аналогичные расчеты были проведены из результатов импульсного гальваностатического метода в котором ТЭ нагружался постоянным током в гальваностатическом режиме (установление стационарного напряжения не менее 10 мин), после чего подавали импульс тока равного нулю (для симуляции размыкания цепи), по перепаду напряжения за первые 5.85 мкс рассчитывали значение омических потерь. Следует отметить что предыдущий вариант импульсного метода дал значительно более точные результаты и более прост (не требует продолжительного установления стационарного значения напряжения), и нагляден в реализации, потому, как перепад напряжения в гальваностатическом методе (с разрывом цепи) весьма мал и все же более критичен к скорости регистрации.

Сам же вариант перестройки тока в гальваностатическом режиме от заданного значения в ноль более точен и аккуратен по отношению к исследуемому образцу по сравнению с разрывом цепи,

с точки зрения прибора так как не выводит его выходные каскады из рабочих точек в режим насыщения (как это было бы в случае разрыва цепи то есть обратной связи операционных усилителей прибора, которые очень критично относятся к режиму насыщения и требуют значительно больше времени на выход из него после, чем на просто перестройку рабочих параметров без насыщения) и создает меньше переходных помех. Особенно это замечание было бы важно, если бы в том же импульсном режиме далее требовалось бы снова задать некоторый рабочий ток, то есть замкнуть цепь обратно.

Режим ТЭ, 24 °С, 100% влажность, ЦВА.

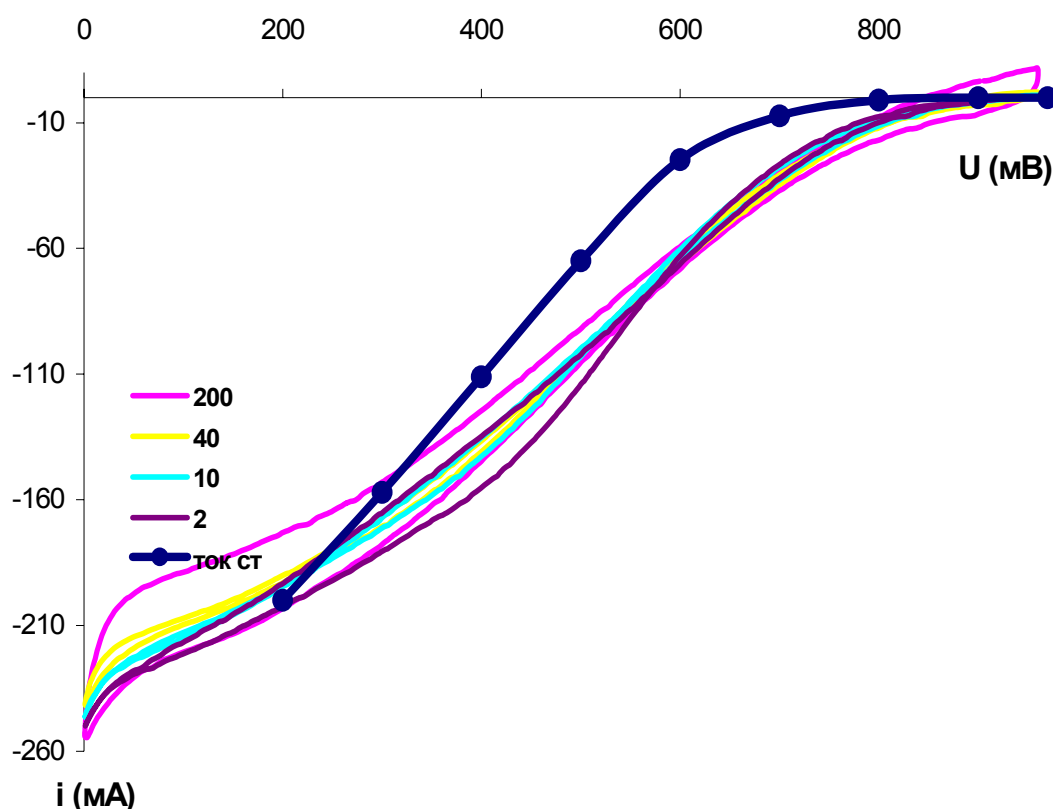


Рис. 7. ЦВА ТЭ при различных скоростях развертки нагрузочного напряжения (мВ/с), для сравнения приведена стационарная нагрузочная характеристика при тех же условиях работы ТЭ.

Из сравнения циклических нагрузочных вольтамперограмм и стационарной, снятой при тех же условиях можно сделать вывод о том, что ЦВА может использоваться только как предварительный экспрессный метод для регистрации ВАХ ТЭ (равно как и большинства других ЭХ систем) даже при низких скоростях развертки напряжения (более точно, возможно, это можно было бы сделать на скорости развертки не более 0.1 мВ/с, однако, по времени регистрация стационарной кривой в этом случае сопоставима, но даст значительно более точные результаты, так как ЦВА-кривой нужно также дать установиться за более чем хотя бы один дополнительный цикл). Однако этот метод хорошо себя реализует при сравнении нескольких различных ТЭ (как и для многих других ЭХ систем), протестированных при одних и тех же условиях.

Режим ТЭ, 24 °С, 100% влажность, импеданс.

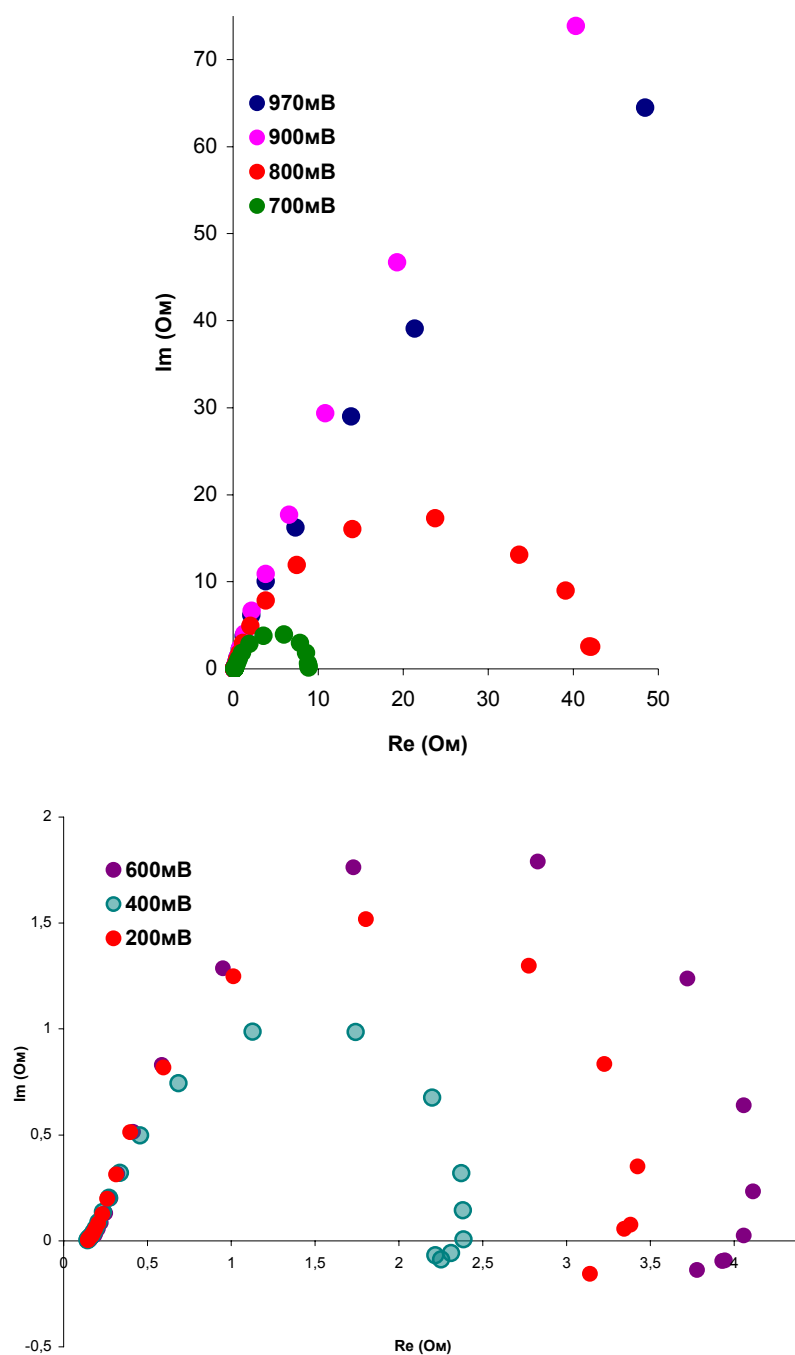


Рис. 8. Годографы импеданса при различных нагрузочных напряжениях ТЭ.

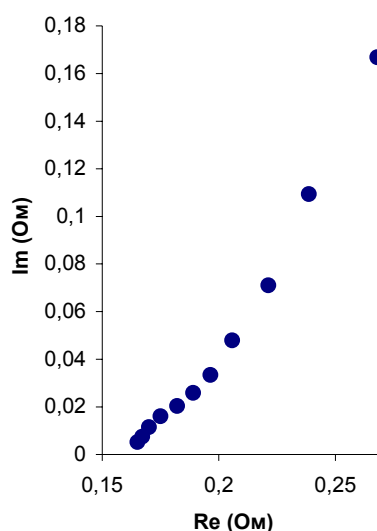


Рис. 9. Типичный вид высокочастотной части годографа импеданса.

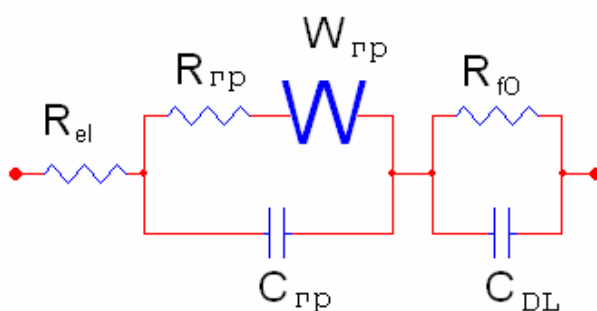


Рис. 10. Эквивалентная схема, используемая в расчетах.

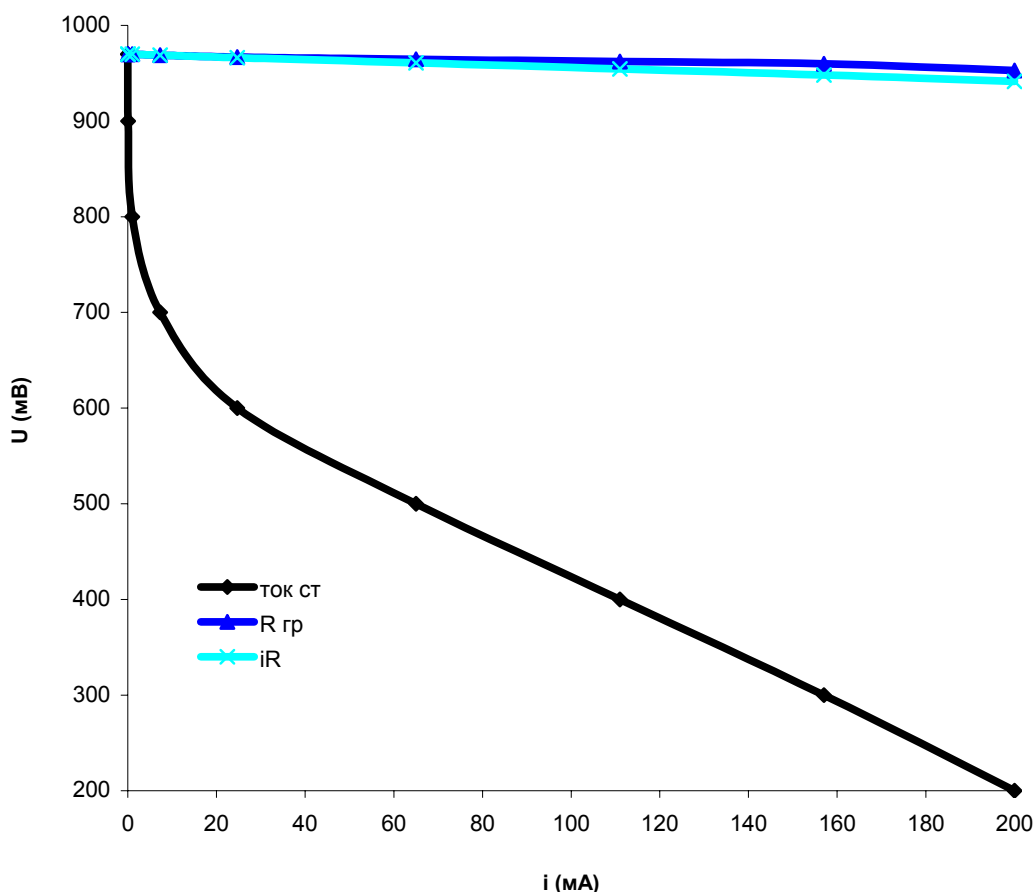
Импеданс ТЭ снимали только после установления стационарного нагрузочного тока (от 40 до 70 мин) в интервале частот 500 КГц – 14 МГц. О достижении стационарности судили по изменению спектра импеданса, и условие стационарности считалось достигнутым, когда два последующих годографа отличались друг от друга не более чем на 1% (подобным же образом и с постоянным током – изменение не более 1% за 15 мин). Для достижения этих условий электрод “Counter” после измерения программно не отключали (что также позволило более плавно переходить от малых нагрузочных токов к большим, не перегружая прибор большими бросками тока в момент включения – переключения нагрузочного напряжения).

Следует обратить внимание на стабильность нагрузочного тока ТЭ, которая сильно зависит от качества системы газоподготовки, увлажнения, нагрева газов и ТЭ. Ввиду того, что измерения носят по сути прецизионный характер (колебания тока не более 0,2 мА – 0,2% для 100 мА, из расчета 10 Ом НЧ импеданса на 2 мВ переменного напряжения) необходимо предельно точно и стабильно задавать температуру и влажность газовых потоков и температуру ТЭ, что к сожалению не под силу, как показал дальнейший эксперимент традиционным стандартным импортным коммерческим установкам. В противном случае спектр импеданса будет сильно искажен нестабильностью системы (крайне важно отсутствие несанкционированного затопливания или наоборот высушивания электродов ТЭ), так как запись одного годографа занимает более 15-ти минут и за это время система должна находиться в очень стабильном стационарном состоянии (визуально отслеживать стабильность тока при этом

можно по внешнему виду синусоидальных сигналов в основном окне программы). Поэтому в данной работе была создана и испытана оригинальная специализированная лабораторная установка для нагрева и увлажнения газов и ТЭ, благодаря которой удалось провести весьма сложный и точный электрохимический эксперимент. Основополагающие принципы устройства этой установки авторы работы пока не раскрывают ввиду предстоящей ее коммерциализации.

На рис. 10 приведена эквивалентная схема ТЭ, принятая на данном этапе исследования. R_{el} соответствует сумме омических потерь в ТЭ (включая объемное протонное сопротивление мембраны). Интересно отметить, что значение этой величины, полученное методом импеданса и импульсным методом отличаются друг от друга на не более чем 7%, что является хорошим показателем, учитывая, что эти два метода совершенно различным образом "общаются" с исследуемым объектом, а также то, что эта величина уменьшается в процессе увеличения нагрузки ТЭ совершенно закономерным образом (хотя на данном этапе это практически не заметно, пока из расчетов видна лишь общая тенденция).

R_{rp} является граничным сопротивлением, суммарно с соответствующей емкостью и диффузионным импедансом оно описывает импеданс границы электрод-электролит в пористой системе. R_{fo} является сопротивлением переноса заряда реакции кислорода. Диффузионных ограничений на данном этапе исследований зарегистрировано в явном виде не было (на самом деле они в той или иной степени присутствуют, но выделить их не качественно, ни количественно из спектра импеданса на данном этапе не удалось). Низкочастотная часть годографа (в отрицательной полуплоскости) пока не рассматривается, ввиду недостатка экспериментальных данных.



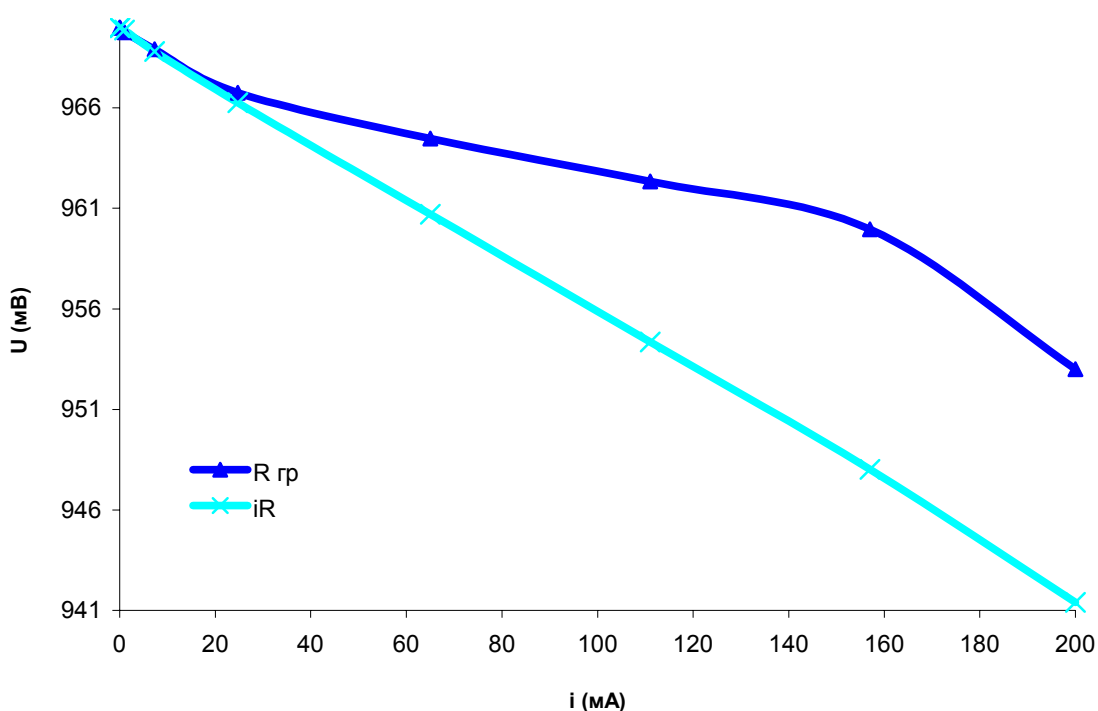


Рис. 11 Стационарная нагрузочная ВАХ ТЭ и потери в ТЭ от различных составляющих.

На рис. 11 приведены стационарные нагрузочные ВАХ ТЭ и расчетные значения потерь в ТЭ для омических потерь и сопротивления границы электрод-электролит. Расчеты этих потерь произведены по закону Ома: потеря напряжения есть произведение стационарного тока на соответствующее сопротивление. Значения потерь для наглядности приведены к ЭДС ТЭ. Такой метод расчета потерь напрямую применим только к омическим составляющим, для фарадеевских же сопротивлений он носит существенно более сложный характер. Следует отметить, что диффузионные и активационные потери сильно взаимосвязаны и зависимость конкретных их параметров от нагрузочного тока ТЭ носит сложный характер.

Режим ТЭ, 60 °С, 17% влажность, импеданс.

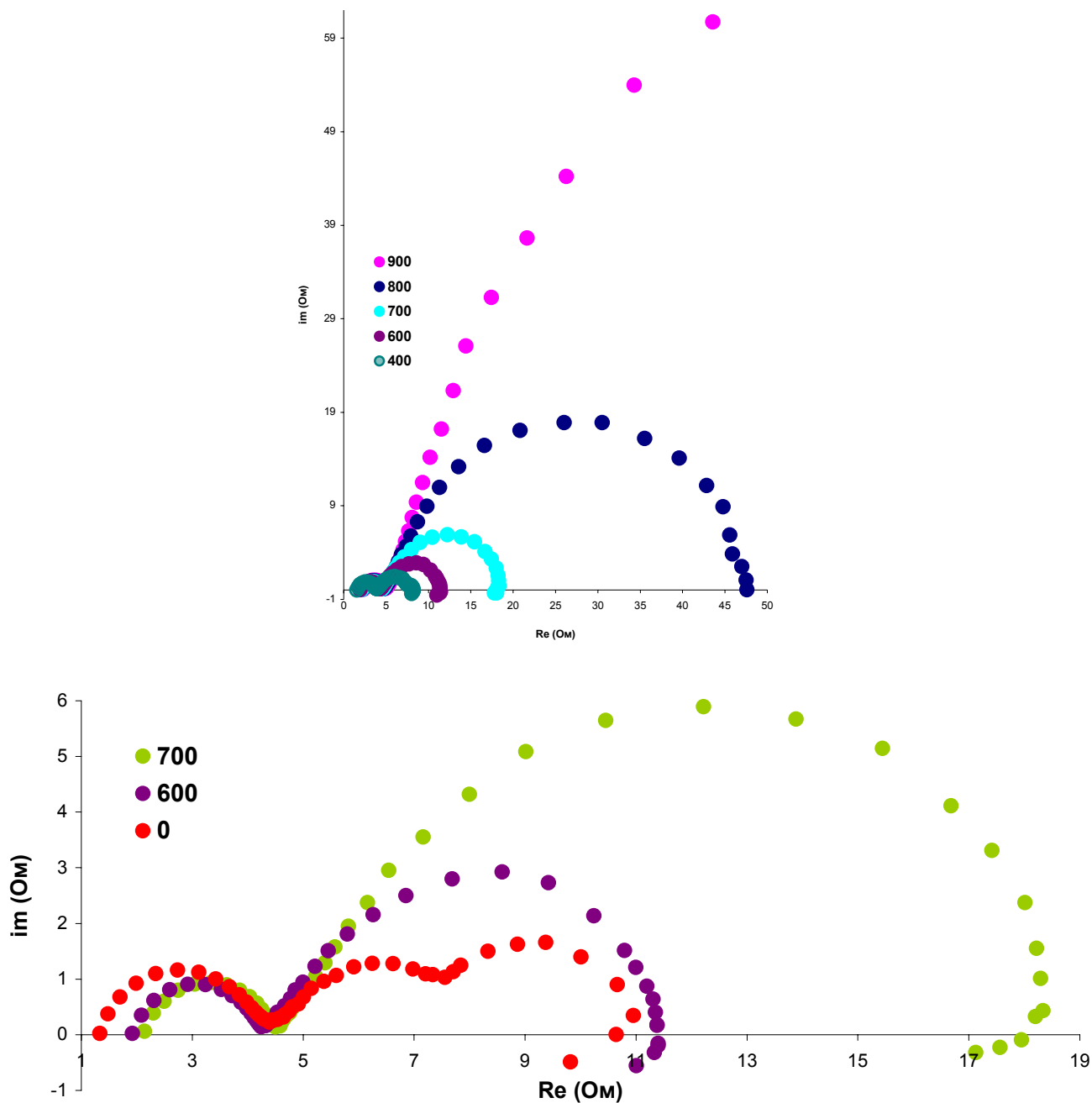


Рис. 12. Годографы импеданса при различных нагрузочных напряжениях ТЭ.

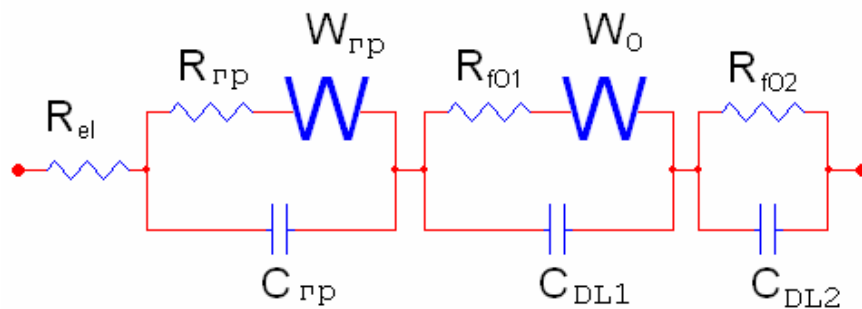


Рис. 13. Эквивалентная схема, используемая в расчетах.

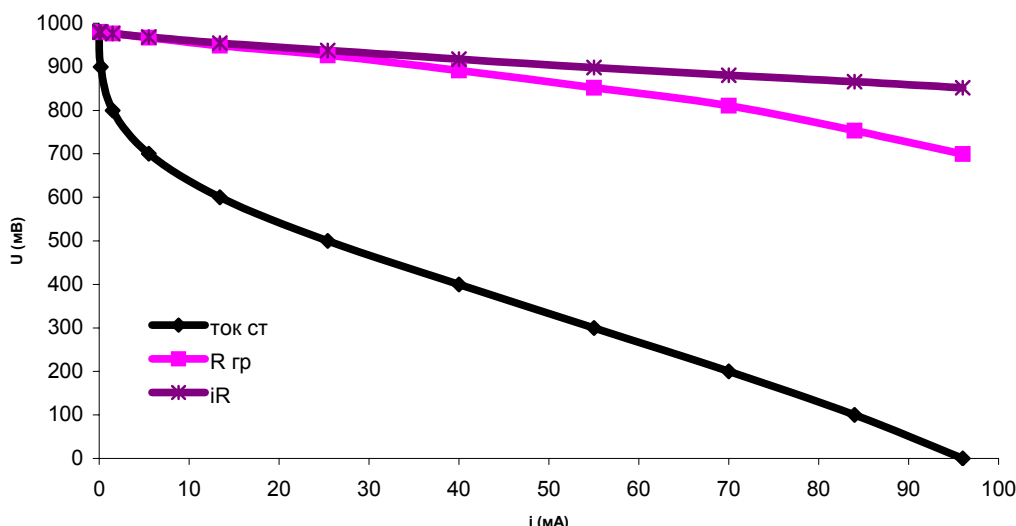


Рис. 14 Стационарная нагрузочная BAX ТЭ и потери в ТЭ от различных составляющих.

На данном этапе исследований следует отметить более явный вклад импеданса границы электрод-электролит (ВЧ область годографа), четкую зависимость ВЧ отсечки (омические потери) от нагрузки ТЭ, то есть, снижение омических потерь с увеличением нагрузки из-за самоувлажнения катодной границы образующейся в процессе работы водой. Аналогично ведут себя и сами потери на импедансе границы электрод-электролит.

Для кислородного процесса теперь в явном виде удалось выделить сопротивление переноса заряда по вероятной первой стадии, процесс диффузии кислорода (2 полуокружности, особенно заметно при больших токах нагрузки, что совершенно логично), а также вероятную вторую стадию кислородного процесса (полуокружность ниже действительной оси).

Следует отметить, что значения емкости двойного слоя в воздушной атмосфере, полученные методом ЦВА наиболее точно сопоставимы с емкостью, C_{DL1} . Емкость же, C_{DL2} носит более сложную природу, как и соответствующее ей сопротивление R_{FO2} и требует более детально исследования (варьирование условий эксперимента не только по температуре и влажности, но и по составу газовых смесей – содержанию в них, например, кислорода, а также привлечения других методов, расчетов и др. с целью сопоставления НЧ индуктивноподобной полуокружности реальных электрохимических процессов в на катоде ТЭ).

Режим ТЭ, 65 °C, 100% влажность, импеданс.

Как и в предыдущих случаях при данных условиях удалось получить данные, хорошо согласующиеся с литературными в плане качественного и количественного сопоставления спектров импеданса. Следует отметить, что в этих условиях ожидалось существенно более высокие токи нагрузки ТЭ (и более информативные и показательные спектры импеданса), одако они оказались не столь высоки из-за деградации границы электрод-электролит в процессе высушивания электродов ТЭ (и снижения ее электрокаталитических свойств) при низкой влажности и высокой температуре

(частично предыдущий эксперимент, но главным образом значительное более глубокое высушивание после него до сопротивления мембраны в 7 Ом при еще более низкой влажности не имеющее напрямую отношения к данному исследованию и связанное с житейскими обстоятельствами. Авторы решили обратить на это внимание для того, чтобы предостеречь читателя от подобных случайных действий, которые могут существенно исказить результаты работы).

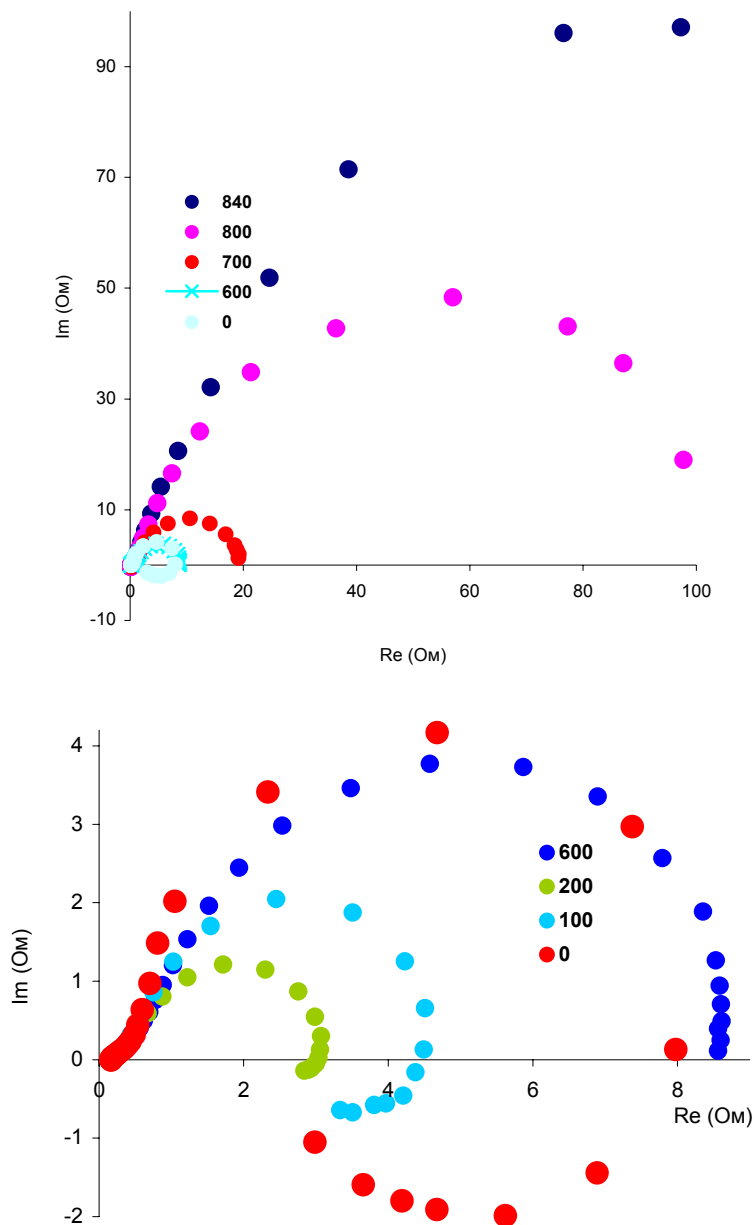


Рис. 15. Годографы импеданса при различных нагрузочных напряжениях ТЭ.

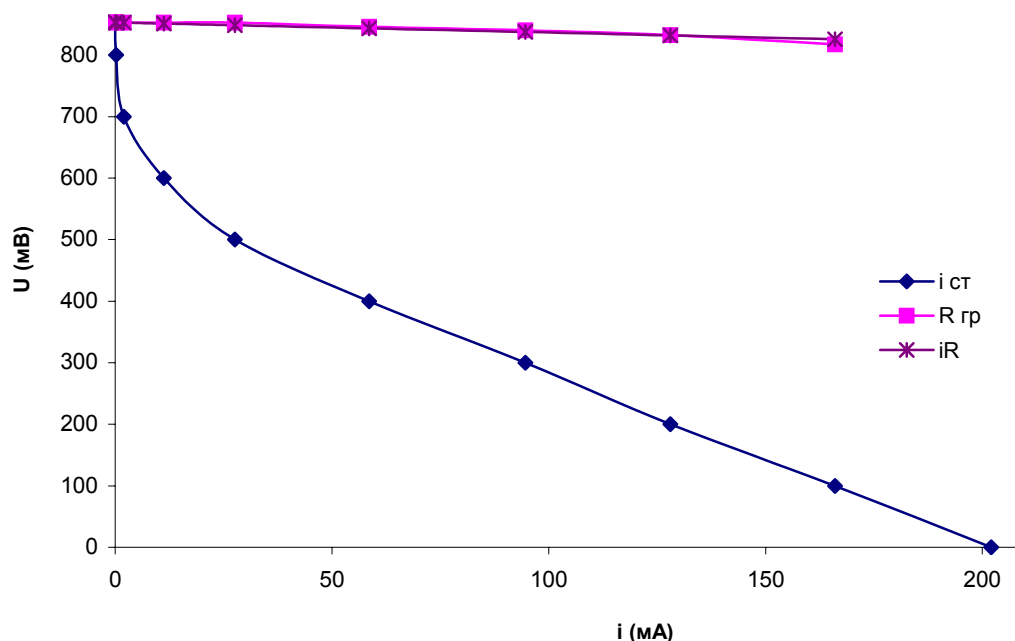


Рис. 16 Стационарная нагрузочная ВАХ ТЭ и потери в ТЭ от различных составляющих.

Подробное описание результатов и более детальное исследование ТЭ методом импедансометрии в сочетании с другими методами будет рассмотрено в научных публикациях Лаборатории Ионики Твердого Тела ИПХФ РАН. Особенно это касается рассмотрения НЧ "индуктивноподобной" полуокружности, так как в литературных данных (не только из списка из проведенных ниже) порой приводятся противоречивые данные, которые требуют специальных исследований и, что наиболее важно, обоснований.

Настоящий документ носит собой ознакомительный характер, показывающий возможности приборов и рекомендации разработчиков для более полного и правильного их использования не только с технической, но и с научной точек зрения.

Список литературы:

1. P.J.H. Wingelaar, J.L. Duarte and M.A.M. Hendrix. Dynamic characteristics of PEM fuel cells // P. 1635-1641
2. Olivier Antoine, Yann Bultel, Robert Durand. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®] // Journal of Electroanalytical Chemistry 499 (2001) 85–94.
3. Y. Bultel, L. Genies, O. Antoine, P. Ozil, R. Durand. Modeling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions // Journal of Electroanalytical Chemistry 527 (2002) 143-155.
4. Vijay Ramani, J.M. Fenton and H.R. Kunz. Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells // Scribner Associates, Inc., 2005. 119 p.
5. Sunil Kumar Roy and Mark E. Orazem. Stochastic Analysis of Flooding in PEM Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy.
6. Dzmitry Malevich, Brant A. Peppley, Kunal Karan, Ela Halliop. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Cyclic Voltammetry Studies of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Operated at Low Humidity Conditions.
7. Rohit Makharia, Mark F. Mathias and Daniel R. Bakerb. Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society, 152 (5) (2005) A970-A977.
8. Qingzhi Guo, Maria Cayetano, Yu-min Tsou, Emory S. De Castro and Ralph E. Whitea. Study of Ionic Conductivity Profiles of the Air Cathode of a PEMFC by AC Impedance Spectroscopy // Journal of The Electrochemical Society, 150 (11) (2003) A1440-A1449.
9. Frederic Jaouen and Goran Lindbergh. Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes I. Modeling the PEFC Cathode // Journal of The Electrochemical Society, 150 (12) (2003) A1699-A1710.
10. Qingzhi Guo and Ralph E. White. A Steady-State Impedance Model for a PEMFC Cathode // Journal of The Electrochemical Society, 151 (4) (2004) E133-E149.

11. E. Springer, A. Zawodzinski, M. S. Wilson and S. Golfesfeld. Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy // J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No.2 1996 p.587-599.
12. Claude Gabrielli. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis // Solartron Analytical, Technical Report, number 004/83, Issue 3 March 1998.130 p.
13. А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа, Б.Н.Кабанов, «Кинетика электродных процессов», издательство МГУ, 1952 г.