

用于燃料电池、电解系统动力学研究与诊断的总谐波失真（THD）谱分析

毛庆^a, Ulrike Krewer^b

^a大连理工大学化工学院·辽宁 大连·116023

^bInstitute of Energy and Process Systems Engineering, TU Braunschweig, Franz-Liszt-Straße 35,
38106 Braunschweig, Germany

燃料电池与电化学储能是实现再生能源高效转换与存储的重要手段，是应对全球变暖、加强国家能源安全的重要技术。然而，复杂的电化学反应使其系统的电流-电压动态响应极为显著，暂态电化学表征手段的匮乏限制了其系统诊断与控制的发展。相比于稳态电化学分析，暂态电化学表征技术的突出优势是可以反映与时间相关的电极的响应行为，最典型是电极的频率响应行为，如：电化学阻抗谱（Electrochemical impedance spectroscopy, EIS）^[1]。EIS 是通过对电化学系统施加小的周期性正弦激励（电流/电压），电化学系统的线性频率响应结果^[2]。然而，电化学系统是典型的非线性系统，EIS 不能反映电极过程的全貌，电化学系统亟需非线性的电化学表征方法。因此，目前越来越多的研究者开始认同获取并分析电极的非线性频率响应结果，是进行电极动力学分析与系统诊断的更为精准的方法^[3-13]。

图 1 给出了直接甲醇燃料电池（Direct methanol fuel cell, DMFC）在正弦电流激励下的电压时频响应行为。可见，除基频响应（ $k=1$ ，与激励电流同频率），同样可观测到电压的高次谐波（ $k \geq 2$ ）。其中，基频信号是电极响应的线性部分，可用于计算 DMFC 的线性频率响应，即 EIS；而高次谐波信号反映的是系统的非线性特征，可用识别复杂电化学系统的反应动力学^[11,12]。

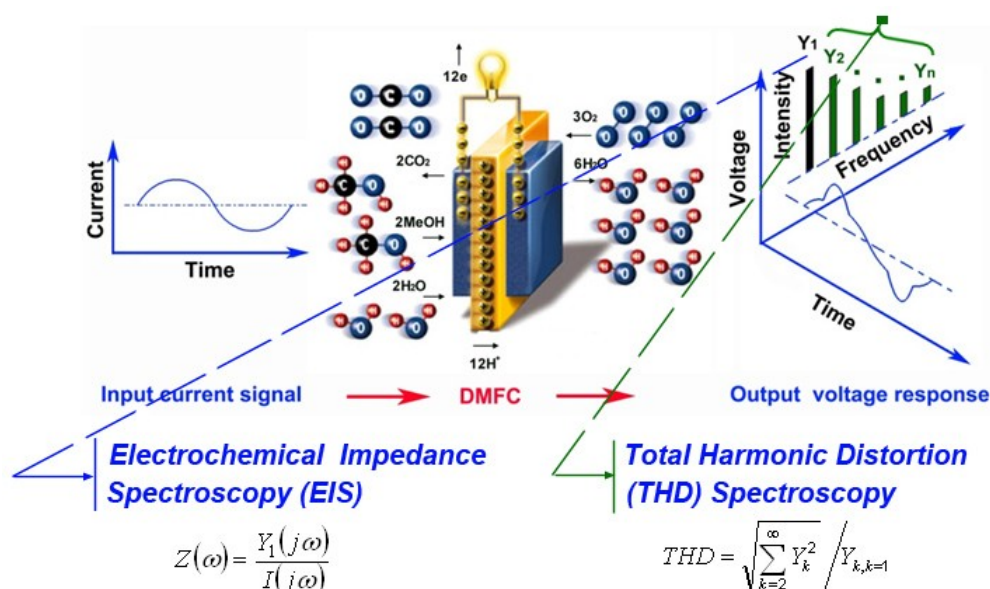


图 1 直接甲醇燃料电池（DMFC）电压的时频响应行为

总谐波失真（total harmonic distortion, THD）谱可用于反映电化学系统非线性特征，一般定义为所有高次谐波相应强度 $Y(k \geq 2)$ 的二范数与基频响应强度 $Y(k=1)$ 的比值，如式（1）所示^[11]。

$$\text{THD} = \frac{\sqrt{\sum_{k=2}^{\infty} Y_k^2}}{Y_1} \quad (1)$$

DMFC 在频率范围 0.1Hz~0.63Hz, THD 强度随甲醇浓度的降低而降低, 如图 2 (c) 所示。THD 与甲醇浓度之间的这种单调关系, 可使 DMFC 自身作为甲醇浓度传感器, 这使 DMFC 系统复杂性的进一步降低称为可能^[11,12]。图 2 (a) 与 (b) 分别给出了基于 Butler-Volmer 方程的甲醇一步氧化机理与基于 Karaunan-Frumkin 假设的甲醇三步氧化机理的 THD 谱的数值模拟结果^[11,12,14]。可见, 后者与实验结果图 2 (c) 更为接近。

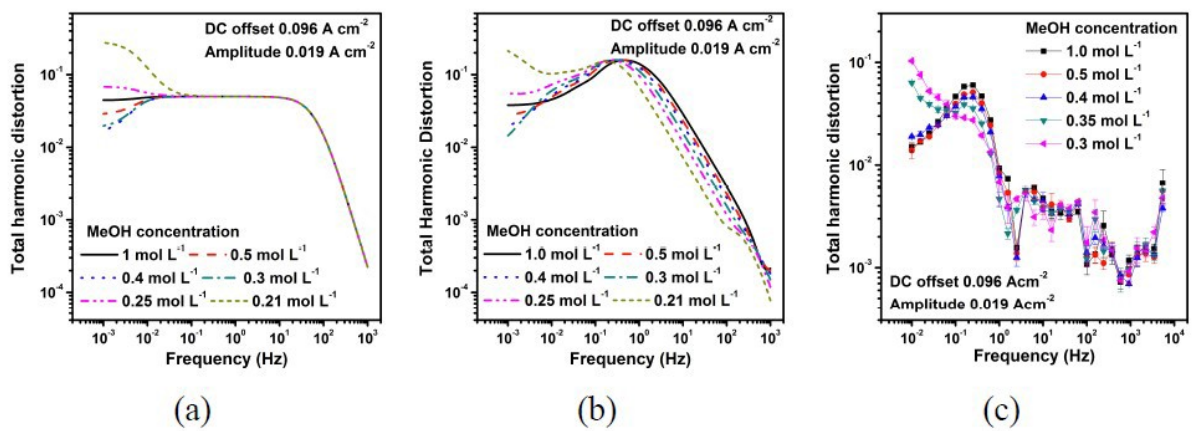


图 2 DMFC 的阳极 THD 谱的数值模拟结果与实验结果^[12]

(a)基于 Butler-Volmer 方程的甲醇一步氧化机理 THD 谱的数值模拟结果 (b) 基于 Karaunan-Frumkin 假设的甲醇三步氧化机理 THD 谱的数值模拟结果 (c)DMFC 的阳极 THD 谱的实验结果

氧还原反应 (Oxygen reduction reaction, ORR) 无论是对于 DMFC 还是氢氧质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的动态响应行为的贡献都非常显著。因此, 全面理解 ORR 的机理并构建数学模型, 对 DMFC 与 PEMFC 电催化剂的选择和优化、系统的诊断和控制都非常重要。图 3 给出了 PEMFC 在不同 ORR 反应动力学机理假设与不同 O₂ 计量条件下 THD 谱的数值模拟结果与实验结果的比较。实验结果表明, 在频率范围 2.5Hz 在到 15.8Hz, THD 谱对 ORR 动力学敏感, 且基于化学吸附假设的 Damjanovic ORR 机理与实验结果更为接近^[13]。

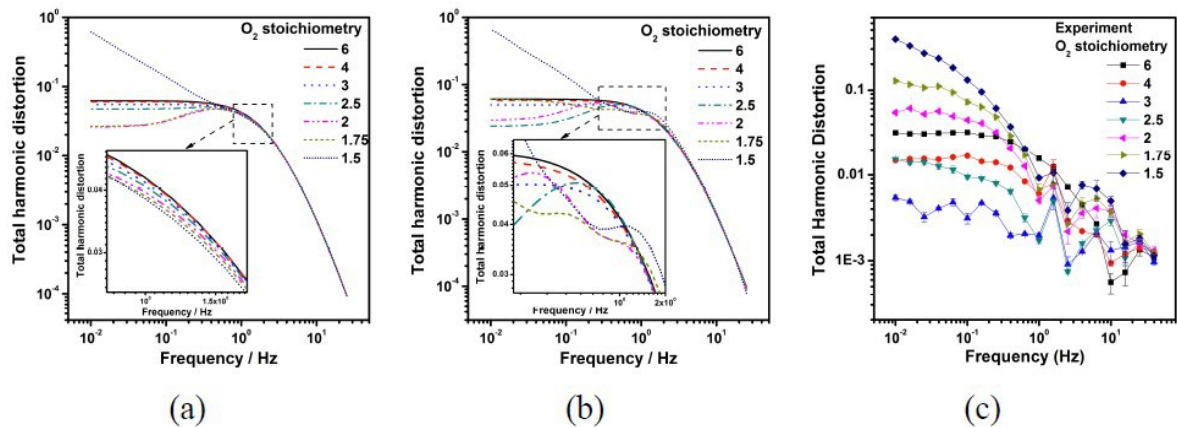


图3 PEMFC在不同O₂计量下THD谱的数值模拟结果与实验结果

(a) 基于化学吸附假设 Damjanovic ORR 机理 THD 谱的数值模拟结果 (b) 基于电化学吸附假设 Damjanovic ORR 机理 (c) PEMFC THD 谱的实验表征结果^[13]

备注：以上实验所用设备为德国 Zahner 公司的 ZENNIUM 电化学工作站。

参考文献

- [1]. U. Krewer, T. Vidaković-Koch, L. Rihko-Struckmann, ChemPhysChem. 12 (2011) 2518 – 2544.
- [2]. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd version, John Wiley & Sons, 2005, ISBN: 9780471647492
- [3]. E. Ramschak, V. Peinecke, P. Prenninger, T. Schaffer, V. Hacker, J. Power Sources 157 (2006) 837–840
- [4]. T. Kadyk, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, J. Electroanal. Chem. 630 (2009) 19 – 27.
- [5]. T. R. Vidaković-Koch, V. V. Panić, Milan Andrić, Menka Petkovska, K. Sundmacher, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17341 – 17351.
- [6]. V. V. Panić, T. R. Vidaković-Koch, Milan Andrić, Menka Petkovska, K. Sundmacher, J. Phys. Chem. C2011, 115, 17352 – 17358.
- [7]. J. R. Wilson, M. Sase, T. Kawada, and S. B. Adler, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) B81–B86.
- [8]. B. Bensmann, M. Petkovska, T. Vidakovic-Koch, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1279 – B1289.
- [9]. T. Kadyk, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, J. Appl. Electrochem., 41 (2011) 1021–1032.

- [10]. T. Kadyk, R. Hanke-Rauschenbach, K. Sundmacher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7689 – 7701.
- [11]. Qing Mao, Ulrike Krewer, and Richard Hanke-Rauschenbach, *Electrochemical communication*, 12 (2010), 1517-1519.
- [12]. Qing Mao, Ulrike Krewer, *Electrochimica Acta*, 68 (2012) 60-68.
- [13]. Qing Mao, Ulrike Krewer, *Electrochimica Acta*, 103 (2013) 188-198 .
- [14]. U. Krewer, M. Christov, T. Vidakovic, K. Sundmacher, *J. Electroanal. Chem.* 589 (2006) 148-159.