



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114689656 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 01

(21) 申请号 202011628693.0

(22) 申请日 2020.12.30

(71) 申请人 南方科技大学

地址 518000 广东省深圳市南山区桃源街
道学苑大道1088号

(72) 发明人 邹杰鑫 金依琦 文曾银 樊建涛
李辉 王海江

(74) 专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理
有限公司 44414

专利代理师 冷仔

(51) Int. Cl.

G01N 27/02 (2006.01)

G01N 27/403 (2006.01)

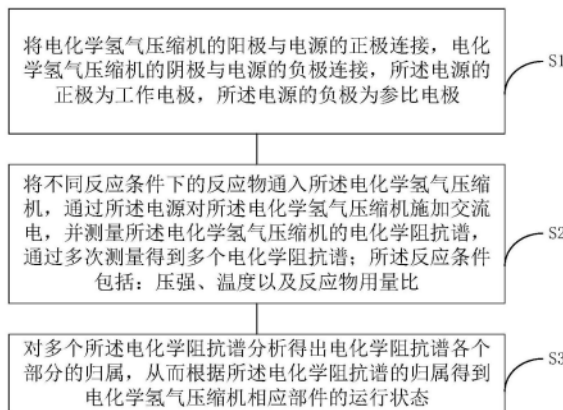
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法

(57) 摘要

一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,涉及电化学压缩机技术领域,通过将电化学氢气压缩机的电源端与电源连接,其中,电化学氢气压缩机采用活化过的膜电极;给电化学氢气压缩机通入不同反应条件下的反应物,对电化学氢气压缩机施加交流电,测量电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱,反应物的状态包括:压强、温度以及反应物化学计量比;对电化学阻抗谱分析得出电化学阻抗谱各个部分的归属,从而根据电化学阻抗谱的归属得到电化学氢气压缩机相应部件的运行状态,从而解决了传统的电化学氢气压缩机采用简单的电流电压曲线进行性能评估存在的不能反应问题出现在某一端反应或某一个具体部件上的问题。



1. 一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将电化学氢气压缩机的阳极与电源的正极连接,电化学氢气压缩机的阴极与电源的负极连接,所述电源的正极为工作电极,所述电源的负极为参比电极;

S2、将不同反应条件下的反应物通入所述电化学氢气压缩机,通过所述电源对所述电化学氢气压缩机施加交流电,并测量所述电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱,通过多次测量得到多个电化学阻抗谱;所述反应条件包括:压强、温度以及反应物用量比;

S3、对多个所述电化学阻抗谱分析得出电化学阻抗谱各个部分的归属,从而根据所述电化学阻抗谱的归属得到电化学氢气压缩机相应部件的运行状态。

2. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,所述电化学氢气压缩机为单片电极的电化学氢气压缩机或多堆叠电化学氢气压缩机中的一种。

3. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,所述S2中,所述电源对电化学氢气压缩机施加小振幅的正弦波电压或电流作为扰动信号,其中,施加电流时,设定电流值的上下扰动为1~20%。

4. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,测量所述电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱中电化学阻抗谱的扫描频率为0.01Hz-100kHz。

5. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,测量所述电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱中可变的交流振幅为直流值的10%。

6. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,所述反应物采用不同化学计量比和不同湿度的氢气。

7. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,所述电化学氢气压缩机的膜电极为活化过的膜电极。

8. 如权利要求1所述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,其特征在于,所述测试方法还包括:将所述电源的负极设于所述电化学氢气压缩机的膜电极外侧、流场板的内部或端部。

一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法

技术领域

[0001] 本申请属于电化学压缩机技术领域,尤其涉及一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法。

背景技术

[0002] 电化学氢气压缩机工作原理是将电能经过电化学反应转化为压缩能。作为燃料电池领域的重要分枝,具有室温下启动速度快、体积小、模块化、运行无噪音、可提纯氢气、无电解液损失、容易排水、寿命长、消耗能量少等突出优点。因此,电化学氢气压缩装置具有非常广阔的应用前景。进一步理解电化学氢气压缩机内部氢电极反应状态有利于推进技术的发展,并且实时了解运行状态,为技术人员提供参考。电化学阻抗谱的测试方法,是通过施加一个频率不同的小振幅的交流信号,进而分析氢电极过程动力学。

[0003] 目前,现有技术关于电化学氢气压缩机叙述过少,没有详细概述进气压强、温度、化学计量比对其性能、以及阳极阴极电荷转移的影响。现有技术多使用简单的电流电压曲线进行性能评估,未能深入挖掘出现性能下降时,对电化学氢气压缩机的两极(阳极、阴极)电化学反应中(电荷转移、是否出现传质阻力等)的影响。单一的电流电压曲线不能反应问题出现在某一端反应或某一个具体部件上。

[0004] 因此,传统的技术方案中存在电化学氢气压缩机采用简单的电流电压曲线进行性能评估不能反应问题出现在某一端反应或某一个具体部件上的问题。

发明内容

[0005] 本申请的目的在于提供一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,旨在解决传统的电化学氢气压缩机采用简单的电流电压曲线进行性能评估存在的不能反应问题出现在某一端反应或某一个具体部件上的问题。

[0006] 本申请实施例的第一方面提了一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,包括以下步骤:

[0007] S1、将电化学氢气压缩机的阳极与电源的正极连接,电化学氢气压缩机的阴极与电源的负极连接,所述电源的正极为工作电极,所述电源的负极为参比电极;

[0008] S2、将不同反应条件下的反应物通入所述电化学氢气压缩机,通过所述电源对所述电化学氢气压缩机施加交流电,并测量所述电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱,通过多次测量得到多个电化学阻抗谱;所述反应条件包括:压强、温度以及反应物用量比;

[0009] S3、对多个所述电化学阻抗谱分析得出电化学阻抗谱各个部分的归属,从而根据所述电化学阻抗谱的归属得到电化学氢气压缩机相应部件的运行状态。

[0010] 优选地,所述电化学氢气压缩机为单片电极的电化学氢气压缩机或多堆叠电化学氢气压缩机中的一种。

[0011] 优选地,所述S2中,所述电源对电化学氢气压缩机施加小振幅的正弦波电压或电流作为扰动信号,其中,施加电流时,设定电流值的上下扰动为1~20%。

[0012] 优选地,测量所述电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱中电化学阻抗谱的扫描频率为0.01Hz-100kHz。

[0013] 优选地,测量所述电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱中可变的交流振幅为直流值的10%。

[0014] 优选地,所述反应物采用不同化学计量比和不同湿度的氢气。

[0015] 优选地,所述电化学氢气压缩机的膜电极为活化过的膜电极。

[0016] 优选地,所述测试方法还包括:将所述电源的负极设于所述电化学氢气压缩机的膜电极外侧、流场板的内部或端部。

[0017] 相比于传统的电流电压曲线,电流电压曲线仅能通过快速线性扫描来得到瞬时性能,亦或是通过恒流或恒压模式下的长时间内采集的数据来确定性能。这两种操作下的电流电压曲线都不能准确地反应瞬时电化学氢气压缩机的运行状态。仅能整体上的评估整个电化学氢气压缩机的性能,不能确定反应过程中膜电极等部件的变化。在实际实时工况下,对运行状态的判断参考性远没有电化学电抗大。因此,本发明实施例与现有技术相比存在的有益效果是:

[0018] 1.上述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法通过将电化学氢气压缩机的阳极与电源的正极连接,电化学氢气压缩机的阴极极与电源的负极连,电源的正极为工作电极,电源的负极为参比电极或对比电极;给电化学氢气压缩机通入不同反应条件下的反应物,对电化学氢气压缩机施加交流扰动,测量电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱,通过多次测量得到多个电化学阻抗谱;反应条件包括:压强、温度以及反应物用量比;对多个电化学阻抗谱分析得出电化学阻抗谱各个部分的归属,从而根据电化学阻抗谱的归属得到电化学氢气压缩机相应部件的运行状态,从而解决了传统的电化学氢气压缩机采用简单的电流电压曲线进行性能评估存在的不能反应问题出现在某一端反应或某一个具体部件上的问题。

[0019] 2.上述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法中,在化学氢气压缩机泵氢过程中,通过数据能够实时原位反应装置状态,为判断运行状态提供快速合理有效地依据。

[0020] 3.上述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法中,大量测试数据的积累后,可以通过测量得到的电化学阻抗谱进行分析,对电化学阻抗的实部、虚部、幅值、相位角等数据可以迅速拟合得到准确数据对比,通过电化学阻抗谱中的特征信息反向迅速估算得出内部温度或内部湿度等运行状态,无需添加或改变任何机械结构。

[0021] 4.上述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法中,电化学氢气压缩机包括单片电极的电化学氢气压缩机和多堆叠电化学氢气压缩机,即所述测试方法应用于存在多个堆叠的电化学氢气压缩机可做到中取代传感器测试等的成本。

[0022] 5.上述的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法,还能够对分离的单个电化学氢气压缩机进行测试,从而能够进一步分离各部分电阻,从而对电化学氢气压缩机的各部分状态进行观察。

附图说明

[0023] 图1为本发明的电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法的流程图;

[0024] 图2为本发明的电化学氢气压缩机的实验装置结构示意图;

[0025] 其中,1、氢气进气装置;2、温度控制装置;3、电化学氢气压缩机;4、电化学阻抗谱测量装置;5、电脑;

[0026] 图3为本发明的基础的电化学氢气压缩机电路模型;

[0027] 图4为本发明的第一实施例的电化学阻抗谱图;

[0028] 图5为本发明的第二实施例的电化学阻抗谱图;

[0029] 图6为本发明的第三实施例的电化学阻抗谱图。

具体实施方式

[0030] 为了使本申请所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本申请进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请,并不用于限定本申请。

[0031] 需要说明的是,当元件被称为“固定于”或“设置于”另一个元件,它可以直接在另一个元件上或者间接在该另一个元件上。当一个元件被称为是“连接于”另一个元件,它可以是直接连接到另一个元件或间接连接至该另一个元件上。

[0032] 需要理解的是,术语“长度”、“宽度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本申请和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本申请的限制。

[0033] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本申请的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0034] 图2示出了本申请较佳实施例提供的电化学氢气压缩机的实验装置结构示意图,为了便于说明,仅示出了与本实施例相关的部分,详述如下:电化学氢气压缩机的实验装置包括:氢气进气装置、温度控制装置、电化学氢气压缩机、电化学阻抗谱测量装置以及电脑,氢气进气装置将氢气传送至温度控制装置,通过对氢气进气装置和温度控制装置进行控制可以得到不同压强状态、温度状态以及化学计量比的氢气;温度控制装置将配比过后的氢气输送至化学氢气压缩机,电化学阻抗谱测量装置对化学氢气压缩机进行电化学阻抗谱测量,测量的数据通过电脑进行存储和分析。

[0035] 图1示出了本申请较佳实施例提供的一种电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法的流程图,所述测试方法包括以下步骤:

[0036] S1、将电化学氢气压缩机的阳极与电源的正极连接,电化学氢气压缩机的阴极极与电源的负极连接,通过电源为电化学氢气压缩机进行供电;电源的正极为工作电极,电源的负极为参比电极或对比电极;其中,电化学氢气压缩机采用活化过的膜电极;

[0037] 电化学氢气压缩机的阳极为进入氢气的一端的电极,发生反应时,氢气氧化成为氢离子,释放两个电子。

[0038] 膜电极(Membrane Electrode Assembly,MEA)是电化学氢气压缩机的核心部件包括阳极、阴极和夹在阳极和阴极之间的质子交换膜。实际上制备膜电极过程中,阳极催化层中会有部分催化剂的活性表面会被全氟磺酸树脂(Nafion)覆盖;涂布以形成催化层时,层

中的孔隙可能被堵塞；而且热压过程中也造成催化层中的孔隙的进一步堵塞，这都造成了阳极反应气体无法达到催化剂表面。此外，制备好的膜电极中的质子交换膜是干燥的，不能有效进行质子传输。催化剂也可能由于杂质或其他原因未完全处于活化状态或存在催化剂中毒的情况。为了使燃料电池堆能达到或膜电极快速达到最佳工作状态，并提高膜电极中催化剂的利用率，均需要对初装燃料电池堆的膜电极进行活化。因此，活化过的膜电极比未活化过的膜电极的性能好，因此，采用活化过的膜电极进行测试。

[0039] S2、给电化学氢气压缩机通入不同反应条件下的反应物，对电化学氢气压缩机施加交流电，使电化学氢气压缩机处于多种电流密度或电压状态下，通过电化学阻抗谱测试装置测量电化学氢气压缩机的电化学阻抗谱，通过多次测量得到多个电化学阻抗谱；其中，电化学氢气压缩机通过主电源供给恒电压或者恒电流使电化学氢气压缩机能够正常运行；反应条件包括：压强、温度以及反应物的化学计量比；

[0040] 具体的，反应物采用不同化学计量比和不同湿度的氢气，反应物采用不同化学计量比的具有湿度的氢气通过氢气进气装置将氢气输送至温度控制装置内，得到相应的不同化学计量比的具有湿度的氢气，后通过温度控制装置输送至电化学氢气压缩机；温度控制装置采用温度可控温箱等。

[0041] 电源对电化学氢气压缩机施加小振幅的正弦波电压或电流作为扰动信号，其中，采用小振幅的正弦波电流时，该扰动电流时可设定电流值的上下扰动（电流值的上下限值）1~20%；电化学阻抗谱能够得到电极在不同频率范围内发生的不同反应，为了使测量的数据跟准确，需要确定不同扫描频率范围下电化学阻抗谱特征量和环境参数的关系，因此，在S3中，扫描频率为0.01Hz-100kHz；可变的交流振幅为直流值的10%。

[0042] 例如，测量得到三个电化学阻抗谱包括：电化学阻抗谱1、电化学阻抗谱2 以及电化学阻抗谱3，通过三个电化学阻抗谱求取其中的均值，使得数据跟准确，为后续数据处理做基础。

[0043] S3、通过电脑对多个电化学阻抗谱分析得出电化学阻抗谱各个部分的归属，从而根据电化学阻抗谱的归属得到电化学氢气压缩机相应部件的运行状态。

[0044] 示例性的，电化学氢气压缩机可以采用单片电极的电化学氢气压缩机或多堆叠电化学氢气压缩机。

[0045] 步骤S3具体如下：

[0046] 根据多个电化学阻抗谱分析得到相应的基于电化学氢气压缩机电路模型，再对基于电化学氢气压缩机电路模型计算得到相应的阻抗（该阻抗也是电化学阻谱的参数），根据阻抗的特征量计算分析得到电化学氢气压缩机在电化学反应过程中内部电极反应过程、电化学氢气压缩机的运行状态等；特征量包括：阻抗的实部、虚部、幅值、相位角或含有相应阻抗参数的函数，分析时能够根据需要选择一种或多种特征量进行分析。因此，本发明利用电化学阻抗谱可以研究氢电极反应相关动力学参数，可以根据测试数据与基于电化学氢气压缩机电路模型计算实时原位监测电化学氢气压缩机内欧姆电阻、扩散电阻、两极反应电荷传质电阻等。

[0047] 电化学氢气压缩机电路模型可以使用经典模型也可以根据测试用的电化学氢气压缩机进行设计相应的等效电路模型。经典模型如图3所示，图3中的（a）图和（b）图为两个电化学氢气压缩机电路模型，电化学氢气压缩机电路模型均包括基于电化学氢气压缩机电

路模型:等效电阻(R)、等效电容(C_{pea})、电感(C_{pec})等元件,元件按串联或并联等方式组合而成。

[0048] 图4中,电化学阻抗谱的高频区域中,与氢离子和电子通过质子交换膜、催化层、气体扩散层、流场板、导线等有关的欧姆电阻,在电化学阻抗谱上表现为一个点,用一个电阻元件R_o进行模拟;

[0049] 电化学阻抗谱的中高频区域中,阳极端氢气通过催化层氧化为氢离子、氢离子在阴极还原成氢气的电荷传递过程在电化学阻抗谱上存在有关的两个半圆,在的电路等效模型中,与电荷传递过程相关的结构分别用一个常相位角原件CPE_a和一个电阻R_a并联电路来模拟,或串联一个常相位角原件CPE_c和一个电阻R_c并联电路来模拟;

[0050] 电化学阻抗谱的低频区域中,与氢离子在活性材料颗粒内部的扩散过程在电化学阻抗谱上为一条斜线,在的电路等效模型中用韦伯阻抗元件W来模拟,由于缺氧出现在阳极,因此W与阳极电阻R_a串联。

[0051] 等效电路模型是电化学氢气压缩机的电极(阴极和阳极)反应过程动力学的描述,其中等效电路模型的元件与电极反应过程对应相关的元件,等效电路模型的响应包括了电极反应过程的结构和性质信息。等效电路模型建模的过程是一种试探法,根据电化学氢气压缩机运行原理,即电极反应相关动力学参数、电极反应相关的元件及元件之间的关系和电化学阻抗谱的阻抗响应信息(相应的电极反应特性等信息)组建多个等效电路,分析和验证多个等效电路和实际电极反应过程之间的关联和适应性,排除存疑模型,确立有效模型。

[0052] 应理解,上述实施例中各步骤的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不应对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

[0053] 根据电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法进行大量测试后,大量测试数据的积累,可以通过电化学阻抗谱中的特征信息反向迅速估算得出内部温度、或内部湿度等运行状态,无需添加或改变任何机械结构。如温度,可达到替代热电偶获取电化学氢气压缩机内温度数据。

[0054] 此外,电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法还能够对分离的单个电化学氢气压缩机进行测试。例如:质子交换膜的内部、气体扩散层的内部、流场板内部或端部加入参比电极进行测试。

[0055] 在其中一个实施例中,在步骤S1中,电化学氢气压缩机的阳极流场板与电源的正极连接,电化学氢气压缩机的阴极流场板与电源的负极连接,电化学氢气压缩机的膜电极为活化过的膜电极;再根据步骤S2-S3进行测试,通过得到的电化学阻抗谱能够分析得到扩散损失情况。

[0056] 在其中一个实施例中,在步骤S1中,在电化学氢气压缩机的膜电极的阳极的外侧与电源的正极连接,电化学氢气压缩机的流场板的膜电极的阴极的外侧与电源的负极连接,电化学氢气压缩机的膜电极为活化过的膜电极;再根据步骤S2-S3进行测试,通过得到的电化学阻抗谱能够分析得到膜电极的扩散情况。

[0057] 对本发明电化学氢气压缩机电化学阻抗谱的测试方法的工作原理进行详细说明,以使本领域技术人员更了解本发明:

[0058] 下列实施例旨在说明而非限定来发明。实施例以电化学阻抗谱的实部和虚部进行

说明, Z' 为电化学阻抗谱实部, Z'' 为电化学阻抗谱虚部。

[0059] 采用不同的化学计量比和相同的温度、湿度和压强的氢气进行测试, 例如采用的化学计量比为(1.2、1.6、2.0)、温度为30℃、湿度为RH=100%、进气压强为30kPa的氢气, 对电化学氢气压缩机施加1.5A/cm²电流密度的条件下进行测试, 测得电化学阻抗谱图如图4所示, 通过电化学阻抗谱图的实轴交点比较不同欧姆电阻, 结合上述对多个电化学阻抗谱分析的方法, 采用电化学阻抗仿真模拟软件建模, 进一步计算电化学氢气压缩机的阳极、阴极电荷转移阻抗以及传质阻抗。气体供应量是否充足主要体现在电化学阻抗谱的第一个半圆, 通过图4的电化学阻抗谱图可知, 供气量化学计量比低于1.4的电化学氢气压缩机的阳极电荷转移受到限制。

[0060] 采用不同的温度和相同的计量比、湿度和压强的氢气进行测试, 进气温度和电压压缩机运行温度不同进而控制湿度不同。例如采用的进气温度为(30℃、50℃、70℃、90℃)、计量比为1.6、湿度为RH=100%、电池温度30℃、, 进气压强为50kPa的氢气, 对电化学氢气压缩机施加电流密度为0.2A/cm²的条件下进行测试, 得到的电化学阻抗谱如图5所示, 通过图5能够看出欧姆电阻主要受温度影响, 结合图4的电化学阻抗谱图可知, 温度影响主要反应在电化学阻抗谱的实部, 但不仅限于实部, 通过不断地观察分析出电化学氢气压缩机内膜电极的欧姆阻抗判断是否存在干涸、水淹情况, 阳极电荷转移受到不同湿度的影响。

[0061] 对电化学氢气压缩机施加不同电流密度的条件下, 采用对相同的计量比、温度、湿度以及气压的氢气进行测试, 例如, 采用计量比为1.2、温度为30℃、湿度为100%、进气压强为50kPa的氢气, 对电化学氢气压缩机施加不同电流密度为(0.2A/cm²、1.0A/cm²、2.5A/cm²)的条件下进行测试, 得到的电化学阻抗谱图如图6所示, 在0.2A/cm²下, 电化学氢气压缩机在低电流下吸水程度较好, 在1.0A/cm²下阳极进气湿度适合该工况, 欧姆阻抗较小, 随着电流密度增加电荷转移速度明显加快, 在2.5A/cm²下较大电渗作用, 导致阴极水含量过高堵塞反应活性位点, 出现很明显的传质阻力。

[0062] 在上述实施例中, 对各个实施例的描述都各有侧重, 某个实施例中未详述或记载的部分, 可以参见其它实施例的相关描述。

[0063] 本领域普通技术人员可以意识到, 结合本文中所公开的实施例描述的各示例的单元及算法步骤, 能够以电子硬件、或者计算机软件和电子硬件的结合来实现。这些功能究竟以硬件还是软件方式来执行, 取决于技术方案的特定应用和设计约束条件。专业技术人员可以对每个特定的应用来使用不同方法来实现所描述的功能, 但是这种实现不应认为超出本申请的范围。

[0064] 以上所述实施例仅用以说明本申请的技术方案, 而非对其限制; 尽管参照前述实施例对本申请进行了详细的说明, 本领域的普通技术人员应当理解: 其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改, 或者对其中部分技术特征进行等同替换; 而这些修改或者替换, 并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的精神和范围, 均应包含在本申请的保护范围之内。

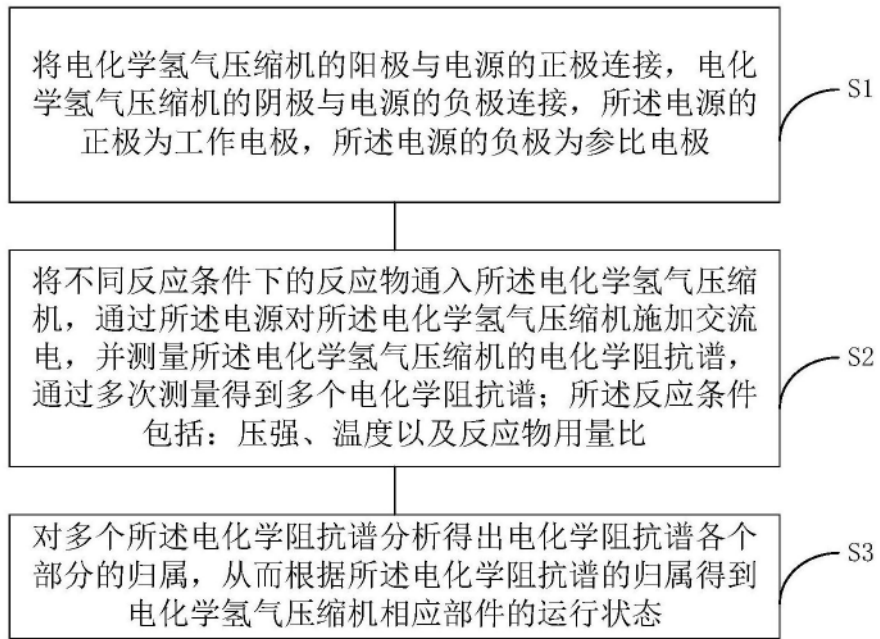


图1

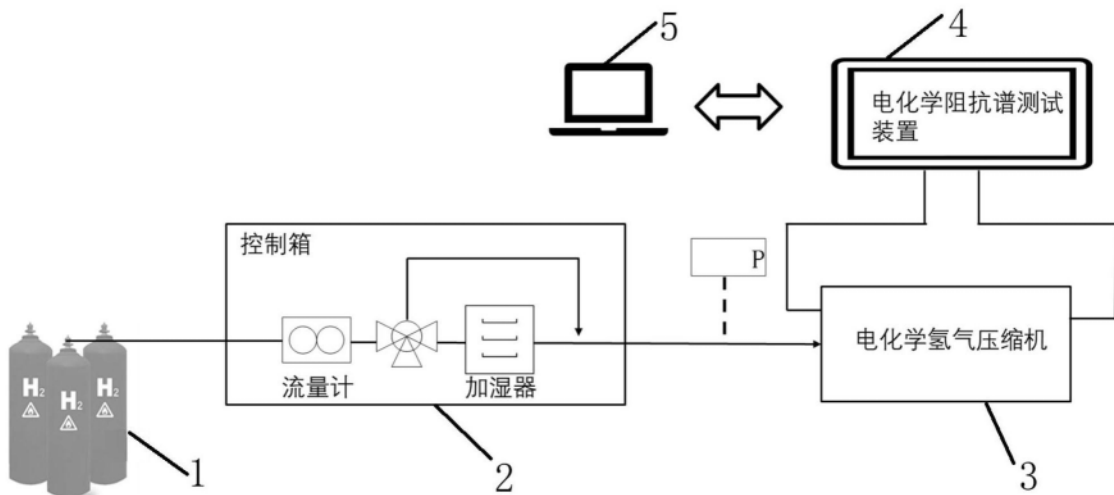


图2

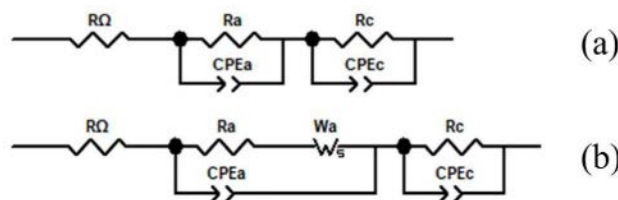


图3

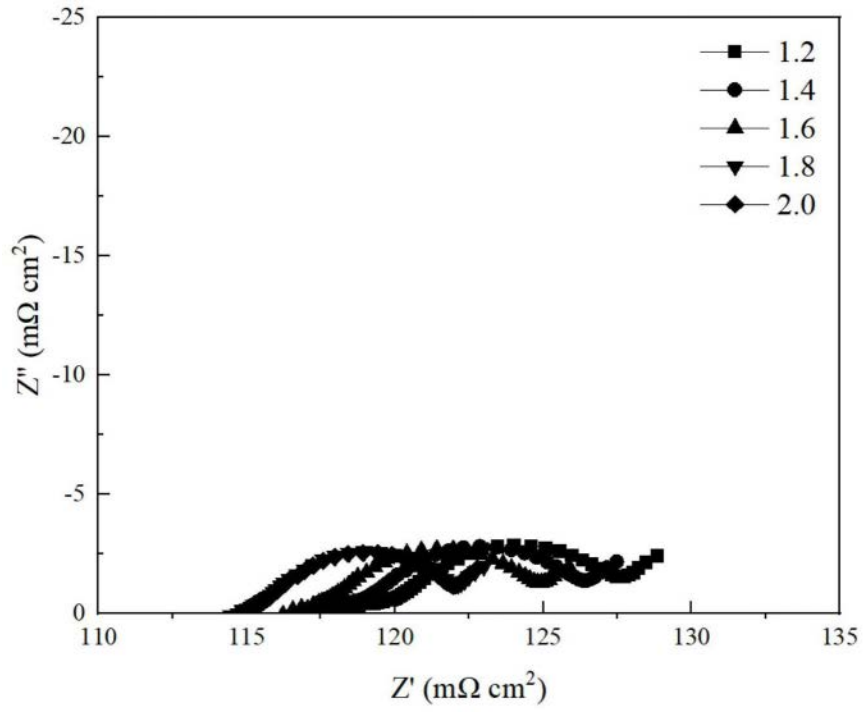


图4

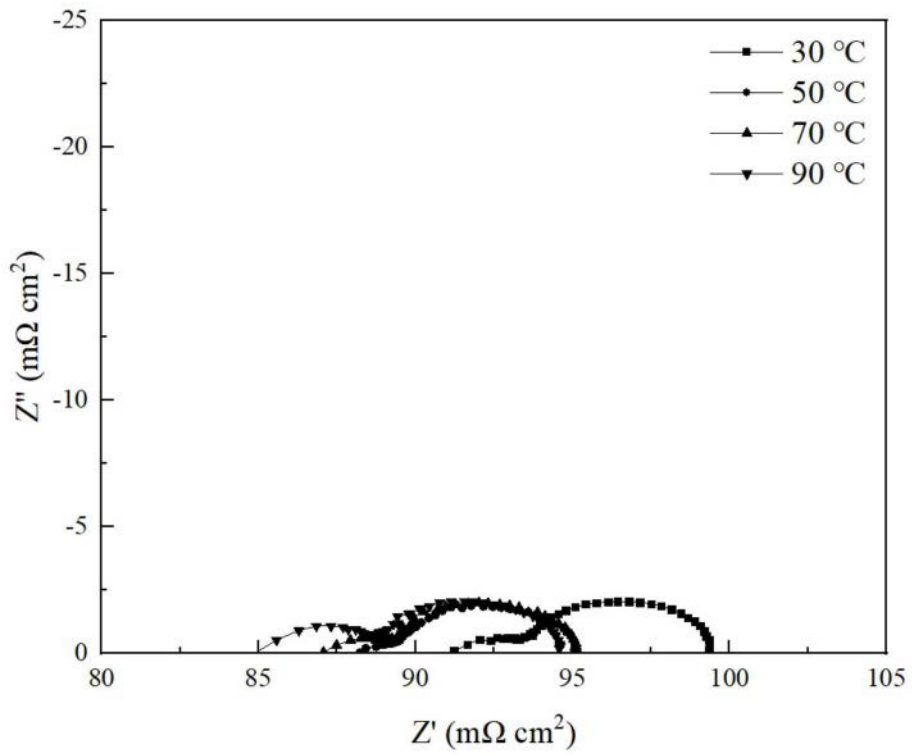


图5

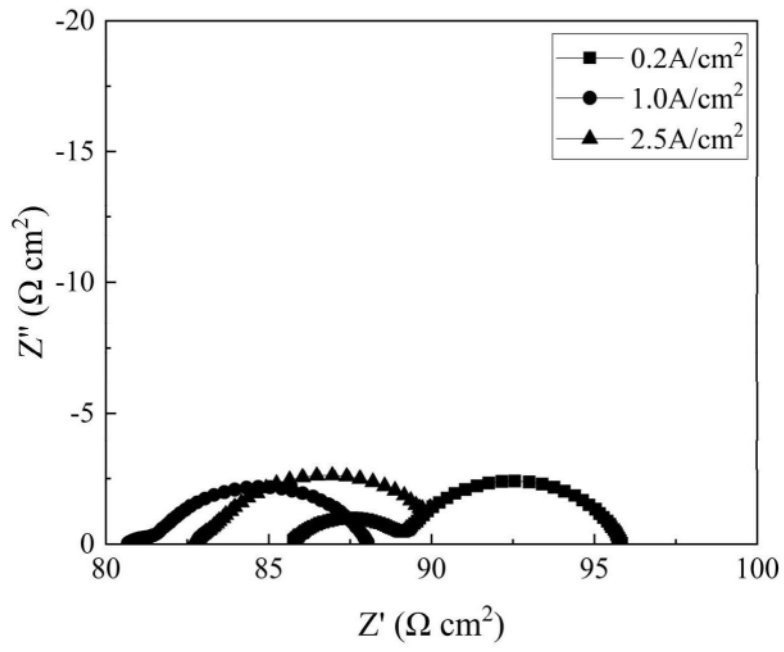


图6