[Recommendation]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201807065

www.whxb.pku.edu.cn

弛豫时间分布法分解固体氧化物燃料电池电化学阻抗谱

庄林

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

Decomposition of Solid Oxide Fuel Cell Electrochemical Impedance Spectra by Distribution of Relaxation Time Method

ZHUANG Lin

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China.

Email: lzhuang@whu.edu.cn

固体氧化物燃料电池阻抗谱中不同电化学过程对应的特征频率响应。

电化学交流阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectrum, EIS) 是非常实用的电化学表征技术之一, 被广泛地用于科学研究当中。其工作原理是在很宽的频率范围内 (mHz–MHz) 获得一个小电流/电压偏置信号的响应特性¹, 据此信息可以获得不同时间尺度下发生的物理、电化学过程, 包括物质运输、反应动力学甚至热力学过程等²。通过解析EIS数据确定反应历程, 并获得相应参数的定量值 (即扩散系数, 反应速率常数等) 是阐明反应过程本质的基础。用于解析EIS数据的最常用方法是等效电路模型法 (Equivalent Circuit Method,

ECM)。但是这种方法存在明显的不足, 即同一个阻抗谱能够用多个等效电路拟合³, 拟合过程缺乏科学的理论支撑。

近年来, 弛豫时间分布法 (Distribution of Relaxation Time, DRT) 开始得到越来越多的研究⁴⁻⁶。该方法将一系列的电化学反应与相应的弛豫时间一一关联, 弛豫时间分布的统计结果能反映实际电化学反应的主次情况。德国卡尔斯鲁厄理工学院 Ivers-Tiffée 团队在固体氧化物燃料电池⁴和锂离子电池⁷领域发展并成功应用了此种方法。对于燃料电池来说, 阻抗谱中包含的信息有欧姆阻抗和

极化阻抗；极化阻抗还可以细分为阳极活化极化阻抗、阳极浓差极化阻抗、阴极活化极化阻抗和阴极浓差极化阻抗四种，而获得上述阻抗数值的准确大小是研究燃料电池性能和稳定性的关键步骤⁸。清华大学能源与动力工程系韩敏芳等人根据固体氧化物燃料电池中的极化理论基础，系统设计了阻抗的差异化研究实验方案，成功地分解出Ni-YSZ|YSZ|GDC|LSCF型燃料电池中六个特征的物理和电化学过程，其中Ni-YSZ (Ni-Yttria Stabilized Zirconia, 氧化钇稳定氧化锆)为阳极，YSZ为电解质，GDC (Gadolinia Doped Ceria, 氧化钆掺杂氧化铈)为隔离层，LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$)为阴极。最终又基于DRT结果，确定了该电池的等效电路并予以拟合，计算出各过程的阻抗占比。

该工作已在**物理化学学报**上在线发表(doi: 10.3866/PKU.WHXB201806071)⁹。该文章实验方案设计可靠，从改变温度到改变阴、阳极气体组分(改变有效氧分压)，为电池的DRT结果提供了科学、可靠的数据基础。而且该工作贯穿了阻抗差异分析法、弛豫时间分布法和等效电路拟合法，为燃料电池的阻抗谱研究提供了一条完整的分析方法，具有广泛的普适性，可以为燃料电池的阻抗谱研究提供指导。

References

- (1) Orazem, M. E.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, USA, 2011. doi: 10.1002/9781119363682
- (2) Schmidt, J. P.; Manka, D.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. *J. Power Sources* **2011**, 196 (19), 8140. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.047
- (3) Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*; Springer: German, 2014. doi: 10.1007/978-1-4614-8933-7
- (4) Schichlein, H.; Müller, A. C.; Voigts, M.; Krügel, A.; Ivers-Tiffée, E. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, 32 (8), 875. doi: 10.1023/a:1020599525160
- (5) Leonide, A.; Sonn, V.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, 155 (1), B36. doi: 10.1149/1.2801372
- (6) Schoenleber, M.; Ivers-Tiffée, E. *Electrochem. Commun.* **2015**, 58, 15. doi: 10.1016/j.elecom.2015.05.018
- (7) Schmidt, J. P.; Berg, P.; Schönleber, M.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E. *J. Power Sources* **2013**, 221, 70. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.100
- (8) Ploner, A.; Hagen, A.; Hauch, A. *Fuel Cells* **2017**, 17 (4), 498. doi: 10.1002/fuce.201600193
- (9) Shi, W. Y.; Jia, C.; Zhang, Y. L.; Lü, Z. W.; Han, M. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, 35 (5), 509. [施王影, 贾川, 张永亮, 吕泽伟, 韩敏芳. 物理化学学报, **2019**, 35 (5), 509.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201806071