

基于线性与非线性频响特性的质子交换膜水电解单池失效诊断

廖承亮¹, 毛庆¹, 刘敏², 吴启亮²

(1. 大连理工大学化工学院, 大连 116024;

2. 国网浙江省电力有限公司电力科学研究院, 杭州 310014)

摘要 质子交换膜水电解(PEMWE)电堆运行中常见计量偏差与压力异常, 失效的在线诊断与适配性调控是保障其稳定运行的关键. 本文结合电化学阻抗谱(EIS)和总谐波失真(THD)谱技术, 开展面向两类失效模式区分的PEMWE单池线性-非线性频率响应的理论模拟及实验研究. 结果表明, 高给水计量与系统失压均导致电解单池的活性降低、全频域EIS模值增加; 但两者的THD谱却呈现清晰可辨的频响差异, 前者在0.1~100 Hz频段使THD升高, 后者在0.05~1 Hz低频区使THD降低. THD谱在特征频段呈现相反变化趋势, 使其能够区别于电压巡检和EIS, 实现对计量偏差与压力异常失效的区分.

关键词 电化学阻抗谱; 总谐波失真; 质子交换膜水电解; 失效诊断

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260102

Single-cell Failure Diagnosis of Proton Exchange Membrane Water Electrolysis Based on Linear and Nonlinear Frequency Response Characteristics

LIAO Chengliang¹, MAO Qing^{1*}, LIU Min², WU Qiliang²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Hangzhou 310014, China)

Abstract During the operation of proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE) stacks, common issues such as metering deviations and pressure abnormalities make the online diagnosis of failures and adaptive control crucial for ensuring stable performance. This study integrates electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and total harmonic distortion (THD) analysis to conduct both theoretical simulations and experimental investigations of linear and nonlinear frequency responses in PEMWE single cells, aimed at distinguishing between two types of failure modes. The results indicate that both high feedwater flow and system pressure loss lead to a reduction in the activity of the electrolyzer single cell and an increase in the EIS magnitude across the full frequency range. However, the THD spectra exhibit distinct and discernible frequency-dependent responses: high feedwater flow elevates THD in the 0.1—100 Hz range, whereas pressure loss reduces THD in the low-frequency range of 0.05—1 Hz. The THD spectrum exhibits opposite trends in the characteristic frequency bands, enabling it to differentiate flow-rate deviations from pressure-related failures, in contrast to voltage monitoring and EIS.

Keywords Electrochemical impedance spectroscopy; Total harmonic distortion; Proton exchange membrane water

收稿日期: 2026-03-13. 网络首发日期: 2026-04-10.

联系人简介: 毛庆, 男, 博士, 副教授, 主要从事水电解制氢、反应机理与建模及原位电化学谱学解析方面的研究.

E-mail: maoqing@dlut.edu.cn

基金项目: 国网浙江省电力有限公司科技项目(批准号: 5211DS24000C)资助.

Supported by the Science and Technology Project of State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd., China(No.5211DS24000C).

electrolysis; Fault diagnosis

电解水制氢是保障绿氢供给的关键技术,是落实“双碳”战略、推动可再生能源规模化消纳与终端深度脱碳的重要支撑^[1,2]。质子交换膜水电解(PEMWE)技术因产氢纯度高、电流密度大、动态响应快等优势,是近年来电解制氢技术的研究热点^[3]。当前,PEMWE技术在催化剂^[4]、电解质膜^[5]、膜电极(MEA)^[6]、双极板等方面均已取得诸多进展^[7,8],随着制氢系统的工业化应用推进,亟需建立面向PEMWE系统的失效诊断体系,以保障PEMWE系统长期安全、稳定运行^[9,10]。

电化学频响分析方法可以提供与时间相关的电极过程动力学信息,在电化学系统诊断中广泛应用^[11]。其中,电化学阻抗谱(EIS)广泛应用于离子传输、电荷转移以及传质过程的区分与量化^[12],支持电催化机理研究、预测性寿命评估与预防性维护策略的建立^[13]。Siracusano等^[14]将EIS与性能/耐久测试相结合,对比研究了不同贵金属负载与不同MEA结构的EIS,指出EIS不仅可用于识别反应的速率控制步骤,还可定量评估各过程对电解效率与稳定性的贡献。Sun等^[15]采用分段电解槽,对比研究不同供水计量比下的EIS,发现膜电极局部缺水会同步提升电解质电阻与电荷转移电阻,高给水计量时,电解质电阻、电荷转移电阻以及传质阻抗沿水流方向几乎不变。Zhang等^[16]将弛豫时间分布(DRT)引入EIS分析,据此量化多孔传输层(PTL)结构对传质阻抗的影响,提出传质阻抗随PTL厚度增加而增大,孔隙率为60.99%的样品析氧具有最佳的传质性能,并强调相较于极化,EIS是分析PTL结构对传质影响更优的诊断工具。

EIS是基于线性目标假设的线性频响分析方法,而电化学系统多为非线性系统^[17,18]。非线性频响分析方法在反应机理阐释和电化学系统诊断中更具优势^[19]。Ramschak等^[20]最先应用总谐波失真(THD)谱作为质子交换膜燃料电池(PEMFC)的在线谱学诊断方法,提出氢气侧失压、阴极水淹以及电解质膜干等失效所引起THD变化会出现在不同的频域范围,其在PEMFC处于极限工况下的失效辨识效果显著。Kadyk等^[21,22]将二阶频响函数(FRFs)用于区分PEMFC电解质膜干与阳极CO毒化两类失效,研究发现,前者会使0.025~30 Hz频域的模式降低,而后者会使其在0.01~8 Hz频域的模式升高,这一差异主要源于两类故障物理机制的不同:膜干主要导致质子传导网络退化和有效活性面积下降,而CO毒化则通过表面吸附动力学引入额外的时间尺度耦合,从而使二阶频响函数呈现相反的模值变化趋势。据此可优于传统EIS方法,实现两类故障的有效识别。石越等^[23]对比研究了直接甲醇燃料电池阳极甲醇计量损失与PtRu催化剂在钉流失情况下甲醇氧化THD谱的实验表征与数值模拟结果,提出在0.25~1 Hz频率范围内,THD谱强度随钉含量的降低而增加,随甲醇浓度损失的降低而降低,相反的变化趋势使THD相比于EIS在诊断中优势更明显。

PEMWE是PEMFC的逆过程,在其运行中,反应物计量和系统压力的失效诊断极为常见^[24-27]。Garcia-Navarro等^[28]分别改变PEMWE单池系统压力与反应物计量,发现两类失效均会提升阴极的传质极化,但压力产生的影响更为显著,研究将其归因于压力对气泡脱离尺寸的依赖性以及气泡成核扩散路径的增加。Dedigama等^[29]将高速摄像、热成像与EIS结合,指出低频传质阻抗源于阳极气泡覆盖对反应水的阻隔,当流型由气泡流转为弹状流时气泡覆盖率下降,传质阻抗显著减小。进液量增大虽减小气泡脱离尺寸,但在高电流密度下反而因气泡脱离频率加快、表面覆盖率升高,导致低频弧幅值增大、特征频率降低。因此,在高供水计量与系统失压导致性能劣化的典型场景下,EIS往往呈现高频截距偏移与中低频弧增大等相近的线性频域特征,难以实现对两类扰动的唯一归因。目前,尚未见利用THD谱区分计量偏差与压力异常的相关报道。基于此,本文引入能够表征PEMWE非线性程度的THD谱,探索其在辨识计量偏差与压力异常方面可提供的额外信息,弥补传统诊断方法的不足。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(分析纯),上海麦克林化学试剂有限公司;Nafion®115膜和Nafion®溶液(5%,质量分数),美国杜邦公司;铱黑催化剂(Ir含量83%),贺利氏公司;Pt/C催化剂(60%,质量分数),江苏铂源

催化剂科技有限公司.

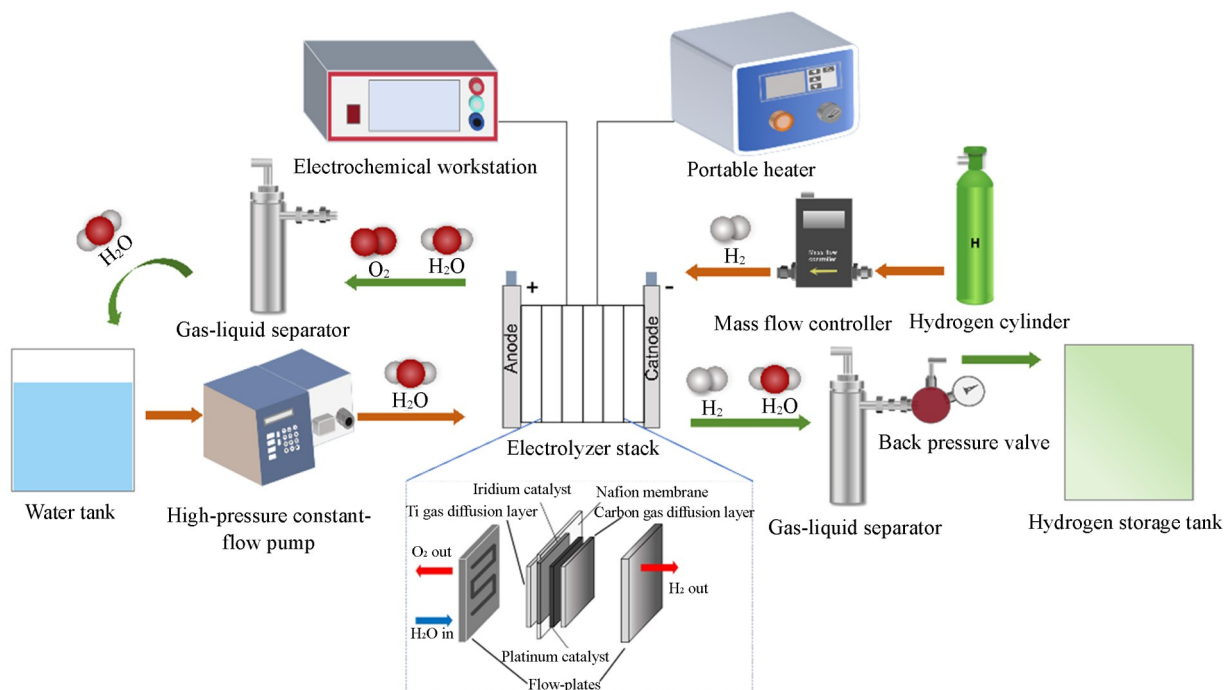
Zennium 型电化学工作站和 PP241 外置电流放大器, 德国 Zahner 公司; 自制 100 cm² 圆形可视化电解槽^[30]; MV-GE502GC 型工业相机, 深圳市迈德威视科技有限公司.

1.2 PEMWE 膜电极的制备

分别称取适量 Ir 黑和 Pt/C 催化剂, 各加入 15 倍质量的去离子水和无水乙醇, 在冰水浴中超声分散 15 min 至均匀混合; 随后向两种分散液中加入 Nafion® 溶液 (5%), 在冰水浴中继续超声分散 1 h, 制得均匀分散的催化剂浆料. 将制备的两种催化剂浆液分别均匀喷涂于 Nafion®115 膜两侧形成 PEMWE 的催化层涂覆膜 (CCM). 其中, 阳极 Ir 黑负载量为 1 mg/cm², 阴极 Pt/C 负载量为 0.5 mg/cm², 树脂 Nafion® 占催化剂总质量的 20% (以干重计的质量分数). CCM 与镀 Pt 钛毡组成 PEMWE 的 MEA, 性能和频谱测试用 MEA 有效面积为 4 cm², 可视化研究用 MEA 有效面积为 100 cm².

1.3 PEMWE 单池测试平台

PEMWE 单池测试平台装置如 Scheme 1 所示, 去离子水从阳极进入, 经催化剂氧化分解为氧气, 质子氢穿过质子交换膜到达阴极, 在阴极发生还原反应, 得到氢气. 电解槽温度变化由便携式加热台控制; 进液量变化由高压恒流泵控制; 在阴极气液分离罐后装设背压阀, 用以控制测试系统压力.



Scheme 1 Platform equipment diagram

稳态 V - I 曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 与总谐波失真 (THD) 谱均用电化学工作站进行测试. 采用线性扫描伏安法 (LSV) 获取拟稳态 V - I 曲线: 扫描电位范围为 1.3~2.4 V (vs. SHE), 扫描速率为 2 mV/s. MEA 单池的 EIS 与 THD 谱测试均在恒电流模式下进行, 直流电流密度为 1 A/cm², 交流扰动幅值为 0.25 A/cm²; 测试频率范围为 100 kHz~50 mHz. EIS 和 THD 数据至少测试 4 次, 取其中重复性最好的 3 次做均值, 并绘制带误差线的 EIS 和 THD 谱图.

1.4 数值模拟

建立了基于 PEMWE 阳极析氧反应 (OER) 的热力学-动力学机理模型, 模拟 OER 的稳态极化曲线, 暂态 EIS 与 THD 谱. 模型依托 OER 吸附物释放机理^[31], 采用“表面覆盖度-电位”耦合描述: 以 θ_{OH} , θ_{O} , θ_{OOH} 和 θ_{O_2} (%) 表征关键中间体覆盖度. 稳态极化计算中, 在给定直流电流密度 i (A/cm²) 下, 令覆盖度 θ (%) 与电位 U (V) 随时间 t (s) 的变化满足稳态条件, 如下式所示:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = 0, \frac{dU}{dt} = 0 \quad (1)$$

在频域模拟中, 模型在直流工作点 i_{dc} (A/cm^2) 附近叠加交流扰动电流密度 i_{ac} (A/cm^2), 扰动角频率为 ω (rad/s), 如下式所示:

$$i(t) = i_{dc} + i_{ac} \sin(\omega t) \quad (2)$$

随后, 在覆盖度、电位及界面浓度达到周期稳态后, 选取单周期电流激励 $i(t)$ 和电压响应 $U(t)$ 进行傅里叶级数展开. 由基频电压谐波 $\tilde{U}_1(\omega)$ (V) 与基频电流密度谐波 $\tilde{i}_1(\omega)$ (A/cm^2) 计算面积比阻抗 $Z(\omega)$ ($\Omega \cdot cm^2$), 计算如下式所示:

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{U}_1(\omega)}{\tilde{i}_1(\omega)} \quad (3)$$

为定量表征体系的非线性强度, 以高次谐波电压幅值计算总谐波失真 THD (无量纲量), 如下式所示:

$$THD = \frac{\sqrt{\sum_{k \geq 2} |\tilde{U}_k|^2}}{|\tilde{U}_1|} \quad (4)$$

此外, 为反映传质过程对低频响应的贡献, 将界面浓度 c_{Hs} (mol/m^3) 作为状态变量, 并采用一阶动态传质模型描述其对目标浓度 $c_{H,eq}(i)$ (mol/m^3) 的逼近过程, 如下式所示:

$$\frac{dc_{Hs}}{dt} = \frac{c_{H,eq}(i) - c_{Hs}}{\tau_{MT}} \quad (5)$$

式中: τ_{MT} (s) 为传质时间常数. 本文所建立的理论模型基于电极本体未发生明显不可逆失效的前提, 通过对与工况敏感的传质与欧姆相关参数进行调节, 表征进液量与压力扰动对极化行为的影响. 通过线性阻抗与非线性谐波失真的联合输出, 为高计量与失压等工况的可区分诊断提供理论依据.

2 结果与讨论

2.1 不同失效模式下的稳态及暂态响应

图 1(A) 给出了 PEMWE 在 80 °C 不同进液量 ($0.25 \sim 1.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 条件下的极化曲线. 可见, PEMWE 电解电压随进液量的增加而增大. 图 1(B) 和 (C) 分别示出了 1 A/cm^2 条件下, PEMWE 单池的 EIS 和 THD 谱. 采用 LR(QR)(QR) 等效电路拟合 EIS, 结果表明, 当进液量由 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增至 $1.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 欧姆阻抗 (R_s) 由 0.0638Ω 增至 0.0765Ω (增幅 19.9%), 电荷转移电阻 (R_{ct}) 由 0.0170Ω 增至 0.0280Ω (增幅 64.7%), 传质阻抗 (R_{mt}) 由 0.0303Ω 增至 0.0424Ω (增幅 39.9%). THD 谱结果表明, 随着进液量增大, 在 $0.1 \sim 100 \text{ Hz}$ 频域范围内 THD 升高.

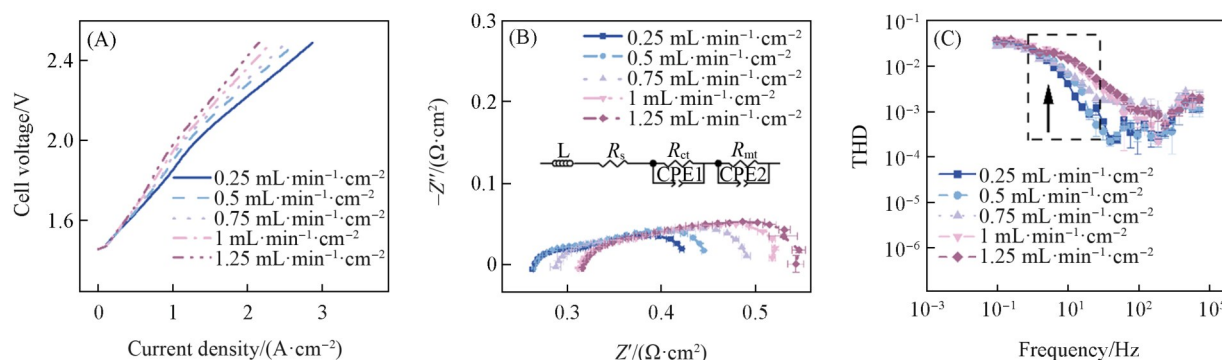


Fig.1 Steady state and transient electrochemical responses of MEA in proton exchange membrane water electrolysis at 80 °C under different liquid intake volumes

(A) Steady state polarization curves; (B) EIS spectra; (C) THD spectra. Inset of (B): equivalent circuit diagram.

为进一步揭示高反应物计量引发性能衰减的原因,开展了PEMWE可视化的实验研究. 在18℃、0.5 A/cm²电流密度、0.25和1.25 mL·min⁻¹·cm⁻²流速下,阳极流场内两相流型对比如图2所示,其水气分布特征如图3所示. 可见,在低流速时,前段流场内生成的O₂主要以小气泡的形式存在;中后段,小气泡逐渐合并形成大气泡,并随气体持续析出进一步演化为环状流. 整个流道内总气相占比达78.3%,其中,环状流占比为67.3%;环形气泡更容易在流场拐角处形成,且气液两相的流动阻力随环形气泡拓展呈减小趋势^[30]. 电解槽电压和气泡平均尺寸随进液量变化如表1所示,可见随着进液量的增大,槽压升高,气泡平均尺寸逐渐减小. 当进液量提升至1.25 mL·min⁻¹·cm⁻²时可以发现,气相占比下降、液相占比升高,环状流占比降至37.8%,气泡流的占比增至62.2%,气泡流增多而环状流减少,这会导致气液两相流动阻力的增加.

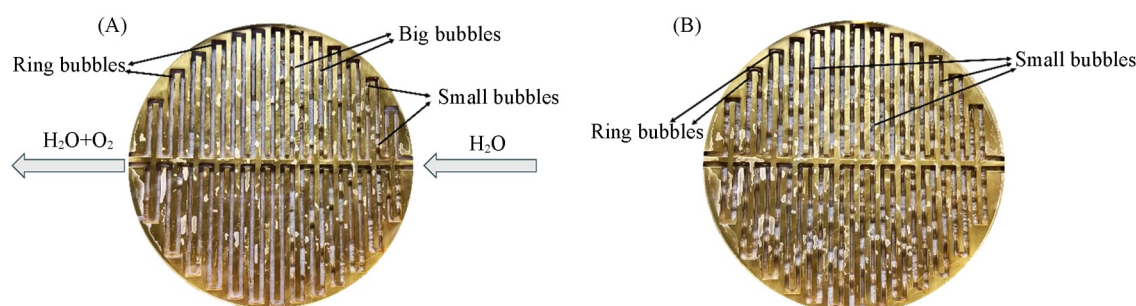


Fig.2 Visualization of two-phase flow in electrolyzer flow fields at different liquid intake volumes

(A) 0.25 mL·min⁻¹·cm⁻²; (B) 1.25 mL·min⁻¹·cm⁻².

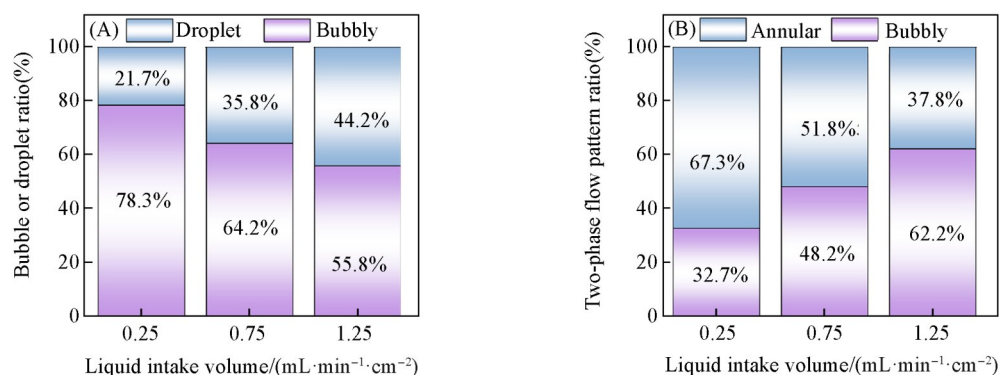


Fig.3 Visually-oriented experimental data analysis by liquid intake volumes

(A) Ratio of bubbles to droplets; (B) ratio of two-phase flow patterns.

Table 1 Electrolyzer voltage and average bubble size variation with liquid intake volumes

Liquid intake volume/(mL·min ⁻¹ ·cm ⁻²)	Electrolyzer voltage/V	Average bubble size/mm
0.25	2.32	24.5
0.5	2.38	19.7
0.75	2.41	14.6
1	2.42	11.2
1.25	2.44	7.67

图4(A)给出了在80℃及不同压力下PEMWE的极化曲线. 可见,在0.6~0.1 MPa范围内,PEMWE单池极化随系统压力降低而增加. 图4(B)示出了1 A/cm²电流密度下,PEMWE单池的EIS谱. 结果表明,失压环境欧姆阻抗与极化相关阻抗同步增加. 以0.4和0.1 MPa为例,失压时 R_s 由0.0531 Ω(0.4 MPa)增至0.0605 Ω(0.1 MPa),增幅13.9%; R_{ct} 处于0.0102~0.0104 Ω的mΩ级波动范围内但仍有细微增长; R_{mt} 由0.0524 Ω增至0.0527 Ω. 可见,压力降低导致的极化增加主要由欧姆损失增大所致. THD谱[图4(C)]结果表明,随压力降低,THD在0.05~1 Hz频域范围内呈下降趋势,与高反应物计量比导致的THD谱表现出截然不同的特征规律.

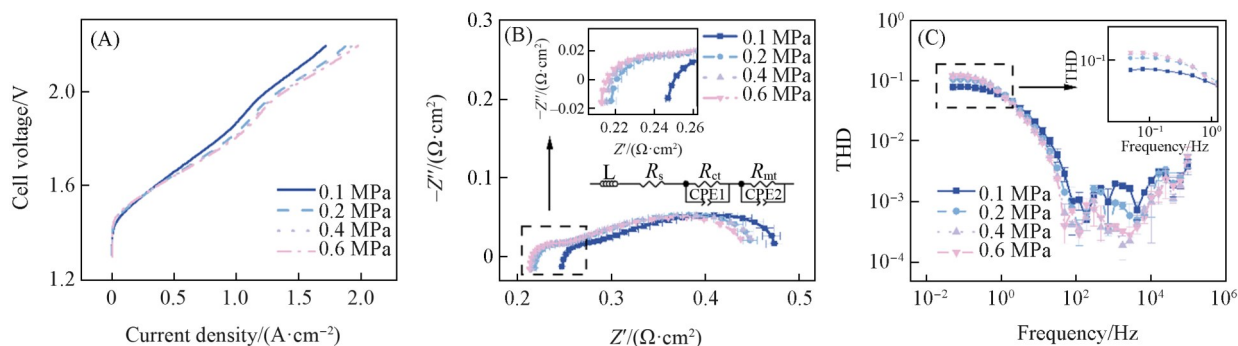


Fig.4 Steady state and transient electrochemical responses of MEA in proton exchange membrane water electrolysis at 80 °C under different pressures

(A) Steady state polarization curves; (B) EIS spectra; (C) THD spectra. Inset of (B): equivalent circuit diagram.

实验前后表面形貌照片(图5)表明,电极未发生明显的催化层脱落或宏观结构破坏,说明本文所研究工况下电极整体仍保持基本稳定,相关频响变化主要归因于外部操作条件变化,而非电极本体失效,这支持了理论模型关于电极本身未失效的基本假设。

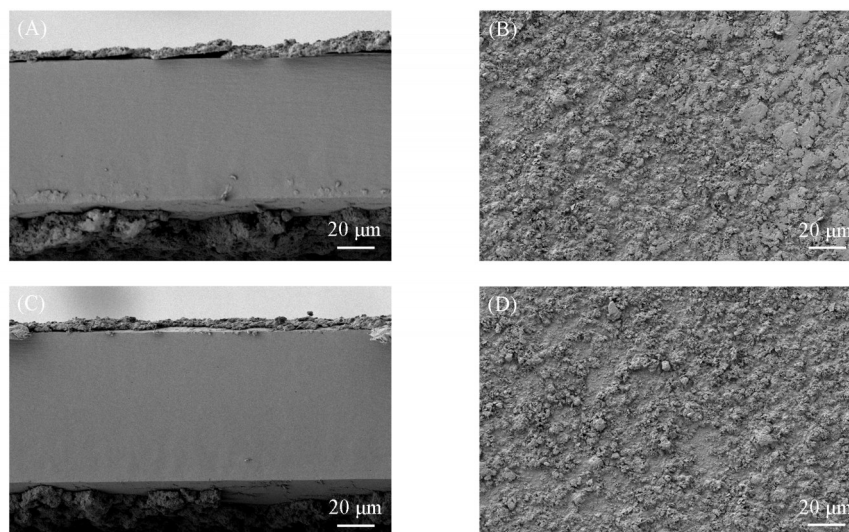


Fig.5 SEM comparison images of MEA cross-section(A, C) and anodic iridium black catalyst(B, D) before (A, B) and after(C, D) the experiment

综上可见,高计量会改变流场内气液两相流型,导致气泡占比下降且环状流减少,进而增大流动阻力,而失压导致接触与导通通路劣化使得欧姆损失增大.二者均使电解单池的活性降低、线性频率响应结果在全频域增加,但非线性频响结果却呈现清晰的频响差异:高计量使THD在0.1~100 Hz频域范围内整体升高,而失压则使THD在0.05~1 Hz低频区下降.由于THD在特征频段内呈现截然相反响应趋势,其为失效来源识别提供了区别于 $V-I$ 和EIS的信息.即便两类扰动均引起性能下降、且线性频域响应相近,仍可通过THD精准区分计量偏差和压力异常。

2.2 不同失效模式下稳态及暂态响应的数值模拟

为了探究计量偏差与压力异常失效对PEMWE单池稳态及暂态响应规律的影响,构建了PEMWE全电解池模型,用于 $V-I$ 、EIS和THD谱的数值模拟.图6给出了不同进液量与压力下PEMWE稳态及暂态响应的计算结果.可见,随着进液量增加,PEMWE单池电解电压增加[图6(A)],中低频EIS阻抗增大[图6(B)],同时0.1~100 Hz范围内THD升高[图6(C)],这与实验结果(图1)变化定性一致.模拟结果显示,进液量从 $0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增至 $1.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,界面 H^+ 浓度 c_{H^+} 在相同电流密度下的增幅明显[图6(D)],如在 2 A/cm^2 时, c_{H^+} 从 700 mol/m^3 增至 4580 mol/m^3 ;对应的界面阻抗谱

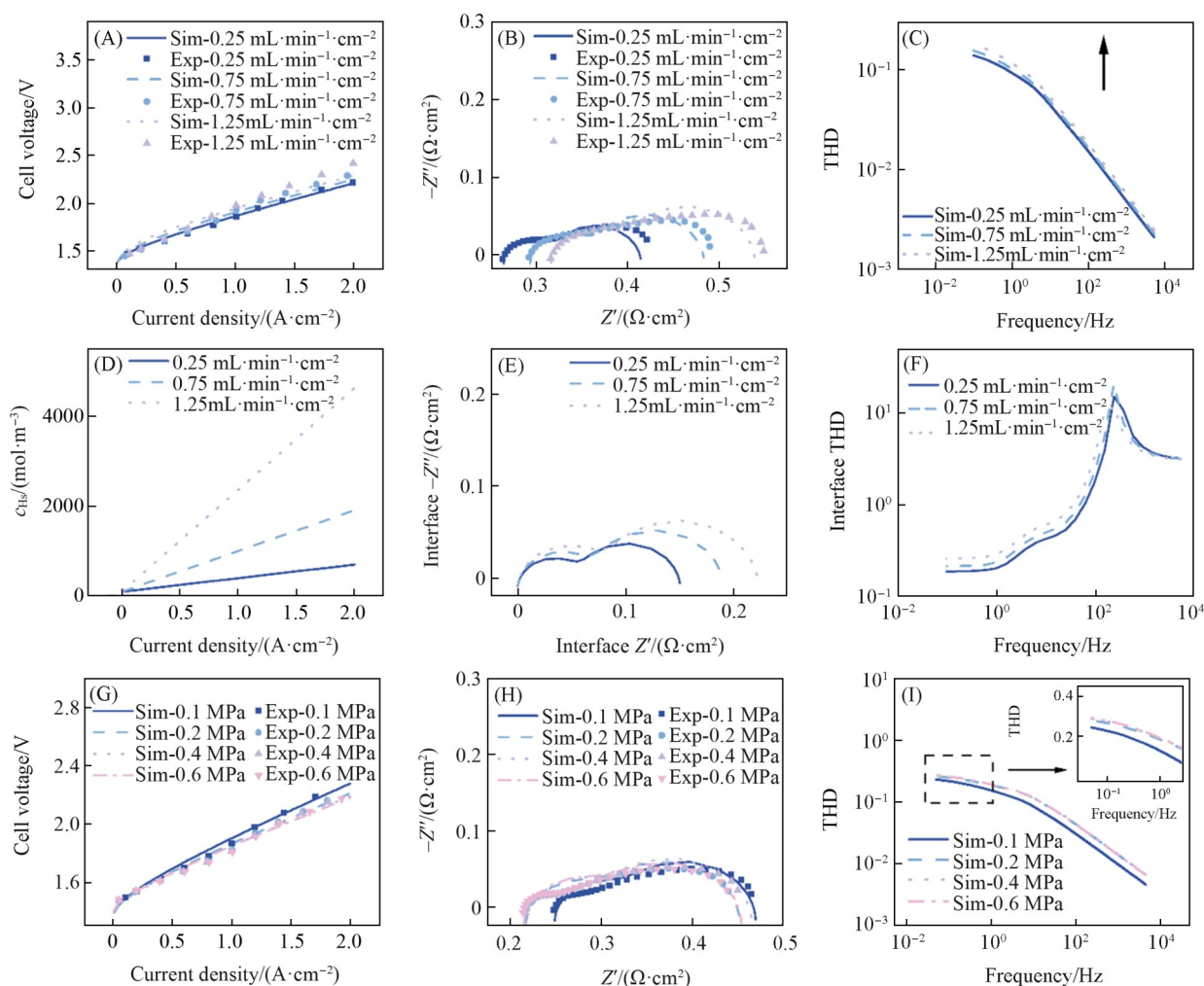


Fig.6 Numerical simulation of steady-state and transient states

At different liquid intake volumes: (A) steady state polarization curves; (B) EIS spectra; (C) THD spectra; (D) interface H^+ concentration variation; (E) interface characteristic EIS spectrum; (F) interface characteristic THD spectrum. At different pressures: (G) steady state polarization curves; (H) EIS spectra; (I) THD spectra.

[图6(E)]显示,中低频半圆直径随进液量增加而增大,表明阻抗特征值随传质受限程度增加而升高.同时,0.1~100 Hz范围内的界面特征THD随进液量增加整体升高[图6(F)],高次谐波贡献增强.这表明进液量变化通过改变界面 H^+ 浓度的幅值和相位响应,调制了界面浓度与电位的非线性耦合,从而在阻抗和THD中得到直接反映.

失压工况的数值模拟结果如图6(G)~(I)所示.可见,随着系统压力降低,稳态 V - I 曲线整体上移,中低频EIS阻抗增大,同时0.05~1 Hz低频THD呈下降趋势,与实验结果趋势表现一致.为了量化模拟响应,模型保持动力学参数不变,获取了经模拟优化后的阻抗信息与传质增益系数(k_{MT}),如表2所示.压力降低接触电阻增大,反映了电子传导路径上界面接触损失的增加;传质增益系数增大说明失压会导致更强的浓度极化和传质限制效应.低频THD下降,这是因为欧姆项近似线性,增强了电压响应基波分量.

Table 2 Parameter optimization during pressure reduction

System pressure/MPa	10^2 Contact resistance/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	k_{MT}
0.6	4.15	1.47
0.4	4.55	2.85
0.2	5.37	4.06
0.1	8.23	5.17

以上两类工况的模拟结果表明,数值模型能够再现实验中 V - I 曲线、EIS 和 THD 的变化趋势.进液量变化对稳态极化及暂态响应的调制作用主要源自传质与界面状态变化,而失压对稳态和暂态响应的影响主要来源于欧姆和接触通路的变化,这一差异解释了不同工况下非线性频率响应的区别.

2.3 固频实验的验证

为验证上述频谱诊断技术在 PEMWE 计量偏差与压力异常在线诊断的实施可行性,分别在特征频率(1 和 0.1 Hz)开展 PEMWE 模拟失效验证(图 7).其中,特征监测固频点的选取依据为其在特定失效条件下能够表现出明显的变化趋势.

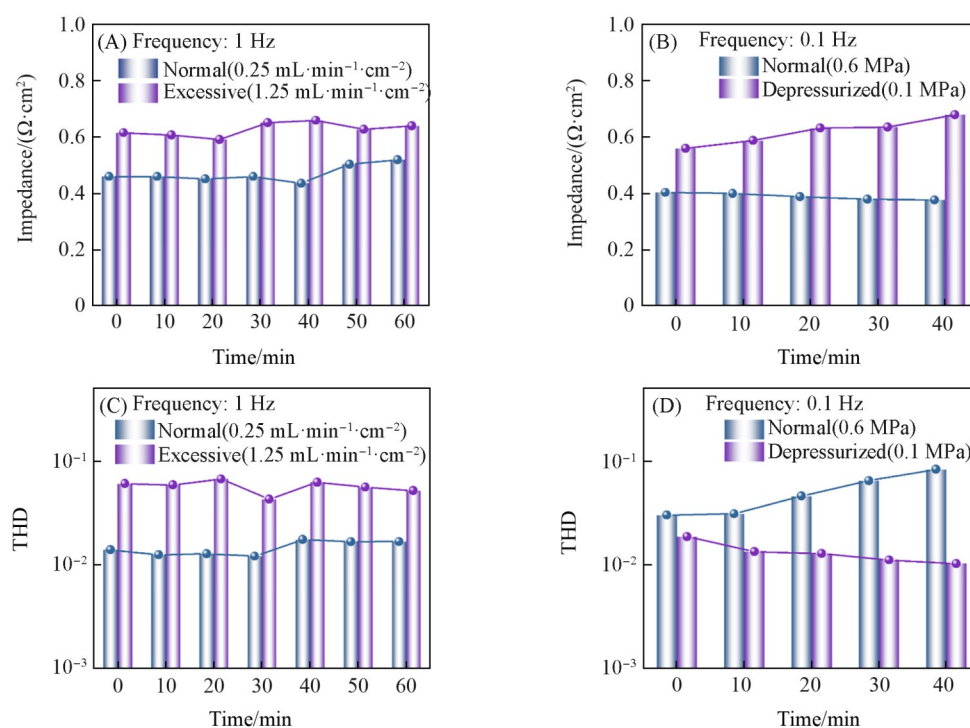


Fig.7 Fixed-frequency verification for different failure conditions

EIS(A, B) and THD(C, D): (A, C) inlet flow deviation condition; (B, D) loss of pressure condition.

可见,若 PEMWE 处于高计量($1.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)工况下,1 Hz 处的阻抗模值相较正常流量($0.25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)显著提升,同时 THD 值也较之提升,且随时间变化呈相对稳定趋势.另一方面,若 PEMWE 处于失压($p_{\text{abs}}=0.1 \text{ MPa}$)工况,0.1 Hz 处阻抗模值较正常压力工况($p_{\text{abs}}=0.6 \text{ MPa}$)显著提升,但 THD 值却表现为稳定的降低趋势.

上述固频结果与图 1(B)和(C),图 4(B)和(C)所示 EIS-THD 规律相吻合.两类失效均会引起电解电压提升,阻抗模值增加,但 THD 在不同特征频段呈现相反变化方向(高计量上升、失压下降).可见,在 PEMWE 计量偏差与压力异常失效区分方面,非线性频响结果在其在线诊断中极具实用价值.

3 结 论

针对 PEMWE 运行中常见的计量偏差与压力异常,开展了线性与非线性频率响应的理论模拟与实验研究.结果表明,高计量通过改变流场内气液两相分布增大流动阻力,失压则通过劣化接触与导通路增大欧姆损失;二者均会导致单池性能下降,并使线性频率响应在全频域增加,但在非线性频响上表现出可区分的特征差异:在采用的 4 cm^2 MEA 和 1 A/cm^2 测试条件下,高计量工况的 THD 在 0.1~100 Hz 范围内升高,而失压工况的 THD 在 0.05~1 Hz 低频区降低.数值模拟与实验结果吻合,表明前者主要与传质及界面状态变化有关,后者则受欧姆极化增强主导.固频实验进一步验证了该频谱诊断技术可有效辨识两类异常.综上所述,基于特征频段 THD 升降的诊断方法能够在线性频响相近的性能劣化场景下实现对计量偏差与压力异常的区分,为 PEMWE 在线诊断提供了简洁可行的思路.

参 考 文 献

- [1] Kumar S. S., Lim H., *Energy Rep.*, **2022**, 8, 13793—13813
- [2] Li D., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, 41(3), 472—483
- [3] Salehmin M. N. I., Husaini T., Goh J., Sulong A., *Energy Convers. Manage.*, **2022**, 268, 115985
- [4] Xia T., Ren Q., Yang J., Li Z., Shao M., Duan X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(4), 577—589
- [5] Cheng H. L., Han K. H., Li A., Tao L. J., Yi F. Y., Sun J. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(8), 20240217(程海龙, 韩康辉, 李奥, 陶璐静, 易飞扬, 孙娇娇. 高等学校化学学报, **2024**, 45(8), 20240217)
- [6] Zhu Y., Liu Y., Zhang F., Fan Z., Kang Z., Wan X., Wang G., Li J., Tian C., Lei H., Wang W., Tian X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, 41(3), 484—494
- [7] Liu R. T., Xu Z. L., Li F. M., Chen F. Y., Yu J. Y., Yan Y., Chen Y., Xia B. Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(16), 5652—5683
- [8] Qiu C., Xu Z. K., Chen F. Y., Wang H. T., *ACS Catal.*, **2024**, 14(2), 921—954
- [9] Feng Q., Yuan X. Z., Liu G. Y., Wei B., Zhang Z., Li H., Wang H. J., *J. Power Sources*, **2017**, 366, 33—55
- [10] Hao S., Zhu P., Wang H., *Carbon Future*, **2025**, 2(4), 9200060
- [11] Macdonald D. D., *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, **1977**
- [12] Chen Y. F., Zeng L. L., Guo W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(6), 20230003(陈亚锋, 曾刘莉, 郭伟. 高等学校化学学报, **2023**, 44(6), 20230003)
- [13] Maoulida F., Guilbert D., Camara M. B., Dakyo B., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2026**, 225, 116170
- [14] Siracusano S., Trocino S., Briguglio N., Baglio V., Aricò A. S., *Materials*, **2018**, 11(8), 1368
- [15] Sun S. C., Xiao Y., Liang D., Shao Z. G., Yu H. M., Hou M., Yi B. L., *RSC Adv.*, **2015**, 5(19), 14506—14513
- [16] Zhang H. Y., Zhu J. G., Xu J. Q., Wang C., Yuan H., Dai H. F., Wei X. Z., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2025**, 253, 127519
- [17] Krewer U., Vidakovic-Koch T., Rihko-Struckmann L., *ChemPhysChem*, **2011**, 12(14), 2518—2544
- [18] Panic V. V., Vidakovic-Koch T. R., Andric M., Petkovska M., Sundmacher K., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115(35), 17352—17358
- [19] Mao Q., Jing W. Y., Shi. Y., *Prog. Chem.*, **2017**, 29(Z2), 210—215(毛庆, 景维云, 石越. 化学进展, **2017**, 29(Z2), 210—215)
- [20] Ramschak E., Peinecke V., Prenninger P., Schaffer T., Hacker V., *J. Power Sources*, **2006**, 157(2), 837—840
- [21] Kadyk T., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K., *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, 630(1/2), 19—27
- [22] Kadyk T., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37(9), 7689—7701
- [23] Shi Y., Mao Q., Xiao C., Jing W. Y., Zhang X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, 39(9), 2017—2024(石越, 毛庆, 肖成, 景维云, 张学元. 高等学校化学学报, **2018**, 39(9), 2017—2024)
- [24] Selamet Ö., Acar M. C., Mat M. D., Kaplan Y., *Int. J. Energy Res.*, **2013**, 37(5), 457—467
- [25] Liao L. F., Li M. Y., Yin Y. L., Du R. X., Tan X., Zhong Q. T., Zeng F., *Chem. Eng. Technol.*, **2025**, 48(1), e202400121
- [26] Alkhalidi S., Aziz M., Amrite A., Prasad A. K., *J. Appl. Electrochem.*, **2025**, 55(2), 327—343
- [27] Dang J., Zhang J. Y., Deng X. T., Yang S. Y., Liu B., Zhu X. H., Yang F. Y., Ouyang M. G., *J. Power Sources*, **2023**, 563, 232776
- [28] Garcia-Navarro J. C., Schulze M., Friedrich K. A., *J. Power Sources*, **2019**, 431, 189—204
- [29] Dedigama I., Angeli P., Ayers K., Robinson J. B., Shearing P. R., Tsaoulidis D., Brett D. J. L., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, 39(9), 4468—4482
- [30] Pyun I., Na Y., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, 106, 537—545
- [31] An L., Wei C., Lu M., Liu H. W., Chen Y. B., Scherer G. G., Fisher A. C., Xi P. X., Xu Z. C. J., Yan C. H., *Adv. Mater.*, **2021**, 33(20), 2006328

(Ed.: Y, K, V)