

УДК 621.37/.39.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ШУМА ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Денисов Е.С.

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева
Тел. (843)2389416, E-mail: genia-denisov@yandex.ru

Аннотация: Рассмотрен метод электрошумовой диагностики топливных элементов. Проведено исследование диагностических свойств электрического шума топливного элемента. Показано, что электрические шумы чувствительны к режимам работы топливных элементов и могут быть использованы для создания системы диагностики технического состояния топливного элемента.

Ключевые слова: Электрический шум, импеданс, топливный элемент, техническая диагностика.

Введение

Топливного элемента (ТЭ) с протонообменной мембраной – это современный, высокоэффективный электрохимический источник электрической энергии. Стабильность и эффективность работы ТЭ определяются большой совокупностью параметров (температура ячейки, влажность подводимых газов, электрический режим работы и т.д.), а также сильно зависят от текущего состояния мембранно-электродного узла и газотранспортных каналов^{1,2}. Поэтому в современной водородной энергетике на основе топливных элементов одной из центральных задач является разработка надежных систем оценки технического состояния водородных ТЭ, позволяющих производить диагностику без изменения или возмущения режима работы. Для построения соответствующих диагностических систем в данной работе предлагается использовать информационные свойства электрического шума ТЭ. Основное преимущество метода электрошумовой диагностики топливного элемента перед традиционными электрохимическими диагностическими методами является тот факт, что он не предполагает какого-либо возмущения ТЭ и нарушения режима его работы.

Данная статья посвящена исследованию возможности использования электрического шума в качестве диагностического признака для оценки технического состояния топливного элемента.

1. Метод электрошумовой диагностики топливного элемента

В работах³⁻⁵ было показано, что электрический шум отражает физические процессы, протекающие в ТЭ, что служит предпосылкой для его использования в качестве диагностического признака состояния ТЭ. Для идентификации связей характеристик шума с изменениями состояния мембранно-электродного узла нами предложен «метод электрошумовой диагностики топливного элемента»⁵. Суть предложенного метода заключается в следующем. В рабочем режиме в течение длительного времени параллельно с измерениями характеристик электрического шума периодически измеряется частотная характеристика импеданса ТЭ. По частотной характеристике импеданса проводится идентификация параметров четырех основных элементов электрической модели ТЭ⁶: емкость двойного слоя C , элемент Варбурга Z_w , объемное сопротивление (мембраны) R_M , сопротивление электрохимической реакции r_e (рис. 1). В данной электрической модели используется «короткозамкнутый» элемент Варбурга, импеданс которого описывается следующим выражением⁷:

$$Z_W = R_W \frac{th([j\omega T_W]^p)}{[j\omega T_W]^p}, \quad (1)$$

где R_W – сопротивление элемента Варбурга постоянному току, T_W – постоянная времени эквивалентной распределенной RC-структуры, p – дробно-степенной показатель ($0 < p < 1$).

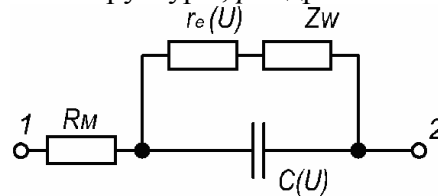


Рис. 1. Электрическая модель ТЭ

Ток и напряжение элемента Варбурга связаны между собой через производную дробного порядка p :

$$i(j\omega) = \frac{\dot{U}(j\omega)}{Z_w} \sim (j\omega)^p. \quad (2)$$

На основе данных частотной идентификации отслеживается тренд элементов эквивалентной схемы в процессе работы ТЭ и тренд статистических характеристик электрического шума (спектр, вейвлеты, корреляции, распределение плотности вероятности и т.д.). Сравнение этих двух трендов позволяет найти диагностические свойства шума, а построение соответствующих регрессионных зависимостей трендов позволит выразить количественную диагностическую взаимосвязь.

2. Описание экспериментальной установки

Для проверки работоспособности метода электрошумовой диагностики топливного элемента были проведены экспериментальные исследования электрошумовых и импедансных характеристик ТЭ. Ниже описаны особенности используемого экспериментального оборудования.

2.1. Конструкция исследуемого топливного элемента

Мембранно-электродный узел топливного элемента рассматриваемого в данной статье был изготовлен методом горячего прессования ($T=120^\circ\text{C}$, $P=7,8 \text{ МПа}$, $t=130 \text{ с}$) в лаборатории LET UMR CNRS 6608 (Франция). Каталитические слои, расположенные на протонообменной мембране Nafion 117, содержали 40% массовых долей Pt на углеродном носителе Vulcan XC-72 с платиновой нагрузкой $0,5 \text{ мг/см}^2$ и 20% массовых долей тефлона PTFE. В качестве защитного слоя была использована гидрофобизированная углеграфитовая ткань. Площадь активной поверхности квадратных электродов составляла 5 см^2 . Мембранно-электродный узел, используемый в эксперименте, располагался между двумя графитовыми пластинами с газовыми каналами, выполненными в виде однозаходного меандра. Глубина и толщина каналов составляла 1мм. Толщина медной токосборной пластины также составляла 1мм. Работа топливного элемента обеспечивалась установкой BANC TEST фирмы Fuel cell technologies.

2.2. Экспериментальная установка

Для измерения электрических флуктуаций топливного элемента была разработана автоматизированная система измерения электрического шума топливного элемента^{3,4}. Разработанная система состоит из подсистемы обеспечения работы топливного элемента и двухканальной системы измерения электрошумового сигнала. Для обеспечения работы

топливного элемента использовалась установка *BANC TEST* фирмы *Fuel cell technologies, Inc.* Данная установка позволяет выбирать тип окислителя: воздух или кислород и задавать 7 рабочих параметров топливного элемента: температуру ячейки топливного элемента $T_{ТЭ}$, увлажненность топлива η_H и окислителя η_O , скорость подачи (объемный расход) топлива Q_H и окислителя Q_O , давление на выходе анодного P_a и катодного P_k газотранспортных каналов. Увлажненность топлива η_H и окислителя η_O регулируется изменением температур анодной и катодной систем увлажнения T_{ha} и T_{hk} соответственно.

Для измерений использовалась двухканальная система измерения электрошумового сигнала, состоящая из платы сбора данных NI PXI-5922 (ПСД) фирмы *National Instruments* и малошумящего усилителя (МШУ), изготовленного на базе микросхемы INA 103 фирмы *Burr Brown*¹⁴. NI PXI-5922 имеет разрешение 24 бита на частотах дискретизации до 50 кГц и средний квадрат шумового напряжения $V_{Шrms} < 1 \text{ мкВ}$ (рис. 2).

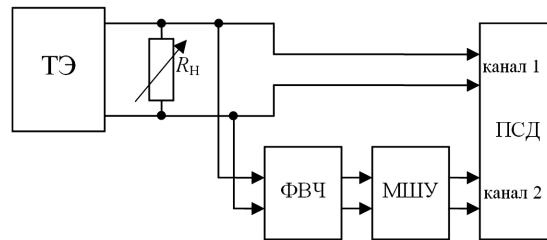


Рис. 2. Двухканальная система измерения электрического шума топливного элемента

Первый измерительный канал предназначен для измерения полного сигнала системы $I_{ТЭ} = \bar{I}_{ТЭ} + i_{Ш}$, здесь $\bar{I}_{ТЭ}$ – постоянная составляющая тока ТЭ, $i_{Ш}$ – шумовая составляющая тока ТЭ, а второй канал – шумовой составляющей в частотном диапазоне 1 Гц - 2 кГц. Программа для обработки сигналов была написана в среде *LabVIEW 8.5* фирмы *National Instruments*.

2.3. Режимы работы топливного элемента

Обычно электрический режим работы ТЭ обеспечивается системой автоматического регулирования, управляющей нагрузкой топливного элемента. Использование этой системы вносит искажения в собственные шумы ТЭ, и может приводить к возникновению дополнительных флуктуаций напряжения и тока⁸. Поэтому в рамках данной работы изучались шумы топливного элемента в режиме постоянной нагрузки ($R_H = \text{const}$), что исключает влияние системы регулирования на шумовые характеристики.

Анализ экспериментальных данных показал, что характер флуктуаций существенно определяется рабочими параметрами топливного элемента. При неправильном выборе параметров могут наблюдаться внезапные резкие пики и провалы напряжения, скачки и медленное понижение или повышение напряжения и тока. В ходе анализа большого количества экспериментальных данных были определены «квазиоптимальные» условия работы исследуемого топливного элемента, позволяющие получить наиболее стабильный и стационарный режим работы без существенного понижения энергетических характеристик. Этот режим работы ТЭ, характеризуется следующими параметрами:

$$\begin{aligned} T_{ТЭ} &= 60^\circ\text{C}; T_{ha} = 50^\circ\text{C}; T_{hk} = \text{dry (без увлажнения)}; Q_H = 600 \text{ мл/мин}; \\ Q_O &= 600 \text{ мл/мин}; P_a = P_k = 300 \text{ кПа}. \end{aligned} \quad (3)$$

Этот режим не оптимален в плане получения максимальной энергии (но близок к нему), однако он адаптирован для практического использования ТЭ и позволяет, за редким исключением, избежать проблем, вызванных неправильным водным балансом ТЭ. Данный режим работы характеризуется отсутствием выбросов, внезапных скачков потенциала или тока, сильно выраженных трендов и т.д.

3. Результаты эксперимента

3.1. Характер флуктуаций ТЭ

Зависимость среднеквадратического значения токовых флуктуаций от нагрузочного тока ТЭ представлена на рис. 3. Изменение полного тока $I_{ТЭ} = \bar{I}_{ТЭ} + i_{Ш}$ осуществлялось за счет вариации сопротивления нагрузки R_H . Для используемой экспериментальной схемы ток и напряжение ТЭ связаны простыми соотношениями:

$$I_{ТЭ} = \frac{V_{ТЭ}}{R_H}; i_{Ш} = \frac{V_{Ш}}{R_H}. \quad (4)$$

При обработке экспериментальных данных тренд потенциала $V_{ТЭ}$ устранялся процедурой компьютерного фитинга. Рис. 3 показывает, что при увеличении тока $I_{ТЭ}$ происходит увеличение его флуктуационной составляющей. Это может быть объяснено следующим образом, при больших токах увеличивается количество, получаемой в ходе электрохимической реакции, воды, и, как следствие, возрастает вероятность образования капелек воды частично блокирующих поверхность катализатора или газовые каналы.

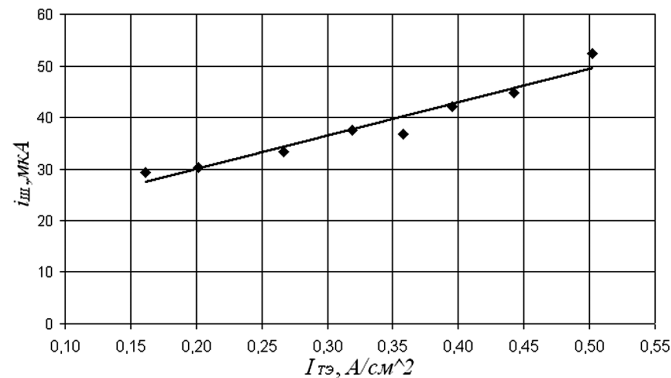


Рис. 3. Зависимость среднеквадратического значения тока $i_{Ш}$ от тока $I_{ТЭ}$

Из рис. 3 видно, что зависимость шума от тока нагрузки монотонно возрастает. Как известно, дробовой и фликкер-шумы⁹⁻¹¹, существенно зависят от протекающего тока. Для выяснения характера шума рассмотрим спектральную плотность мощности (СПМ) шумового сигнала ТЭ (рис. 4), измеренную при работе на постоянную нагрузку $R_H=0,2 \text{ Ом}$, при токе ТЭ $I_{ТЭ}=1,5 \text{ А}$ и температуре ячейки $T_{ТЭ}=60^\circ\text{С}$.

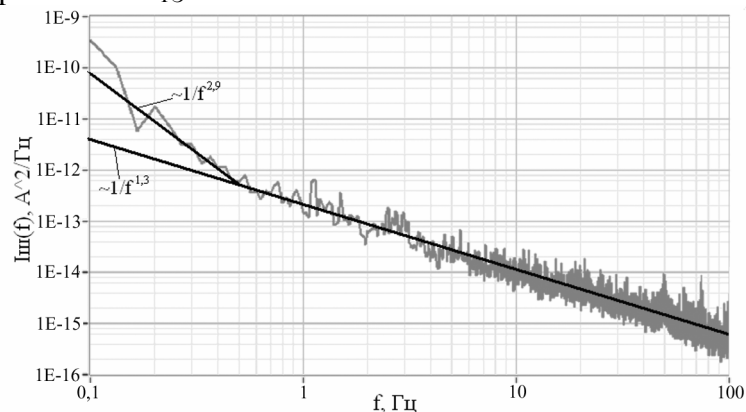


Рис. 4. Спектральная плотность электрического шума водородного ТЭ

Из рис. 4 следует, что наклон спада СПМ шума на частотах выше $0,5 \text{ Гц}$ описывается соотношением $1/f^\alpha$ ($\alpha=1,3$), т.е. соответствует фликкер-шуму. Тогда как на частотах ниже $0,5 \text{ Гц}$, СПМ флуктуаций описывается степенной зависимостью $1/f^\alpha$ с параметром $\alpha=2,9$.

3.2. Зависимость шума от режимов работы ТЭ

Рассмотрим, зависимость шума топливного элемента от изменения параметров характеризующих его режим работы. На рис. 5а приведена зависимость шума от температуры ячейки ТЭ. Параметры ТЭ, при которых производились измерения: H_2 ($Q_a = 900$ мл/мин, $T_{ha} = 40^\circ C$), O_2 ($Q_k = 450$ мл/мин, без увлажнения), сопротивление нагрузки $R_H = 0,2$ Ом, величина электрического тока ТЭ $I_{TЭ} = 1,2-1,5$ А.

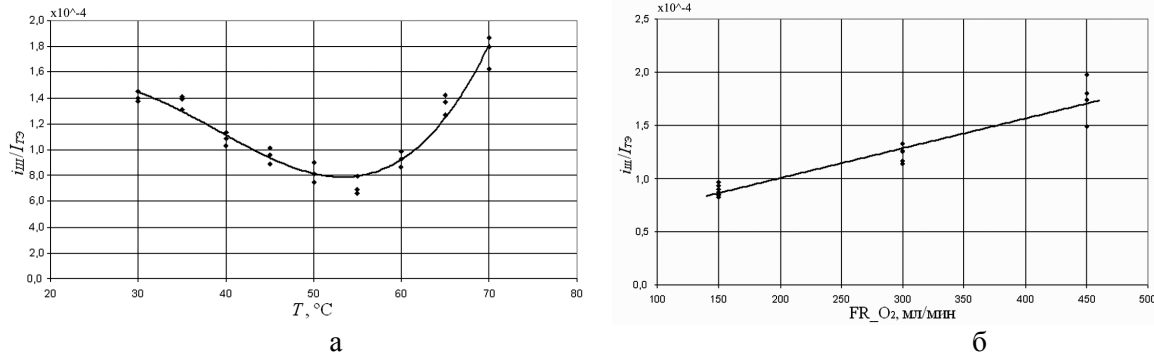


Рис. 5. Зависимость флуктуационного тока i_{III} приведенного к среднему току ТЭ $i_{III}/I_{TЭ}$ от температуры ячейки T (а) и объемного расхода кислорода Q_k (FR_{O_2}) (б)

Рис. 5, а показывает, что зависимость шума топливного элемента от температуры, в данном случае, имеет ярко выраженный минимум. Рост флуктуационной составляющей i_{III} в области высоких температур, очевидно, вызывается уменьшением увлажненности мембраны при повышении температуры. В области малых температур рост i_{III} , вызывается двумя причинами, во-первых, ухудшением характеристик протонообменной мембраны, а, во-вторых, ее переувлажнением.

На рис. 5, б приведена зависимость приведенного среднеквадратического значения флуктуаций тока ТЭ $i_{III}/I_{TЭ}$ от скорости потока кислорода Q_k (FR_{O_2}) через ячейку ТЭ при фиксированном расходе водорода $Q_a = 900$ мл/мин. Из рис. 5, б видно, что при увеличении объемного расхода кислорода приведенное значение флуктуационного тока $i_{III}/I_{TЭ}$ возрастает. Это может обуславливаться активной эвакуацией воды с поверхности электродно-мембранного узла ТЭ при сильном газовом потоке, которая вызывает пересыхание полимерной мембраны.

Рассмотренные выше зависимости электрических флуктуаций топливного элемента от параметров, характеризующих его режим работы, показывают, что электрический шум отражает физические процессы, протекающие в ТЭ. Этот факт является основанием для его использования электрического шума в качестве диагностического признака технического состояния ТЭ.

3.3. Экспериментальное исследование диагностических свойств шума ТЭ

Для установления связи характеристик шума с изменениями состояния электродно-мембранного узла может быть использован, рассмотренный выше, метод электрошумовой диагностики ТЭ.

Идентификация семи параметров четырех элементов электрической модели ТЭ (рис. 1) была проведена вычислительной процедурой в программе ZVIEW 2.80 фирмы Solartron Inc. по результатам измерения частотных характеристик импеданса $Z_{TЭ}(\omega)$. Измерения частотных характеристик импеданса ТЭ $Z_{TЭ}(\omega)$ проводились на установке BANC TEST фирмы Fuel cell technology в полосе частот от $0,02$ Гц до 10 кГц. Начальные значения параметров модели были заданы в соответствии с рекомендациями^{6,12}.

На рис. 6 приведены зависимости шумового тока от сопротивления мембраны R_M и

сопротивления электрохимической реакции r_e . Оценка среднеквадратических значений шумового тока $i_{Ш(4-40)}$ и $i_{Ш(0,1-1)}$ проводилась путем интегрирования спектральной плотности мощности в указанных в обозначении частотных пределах.

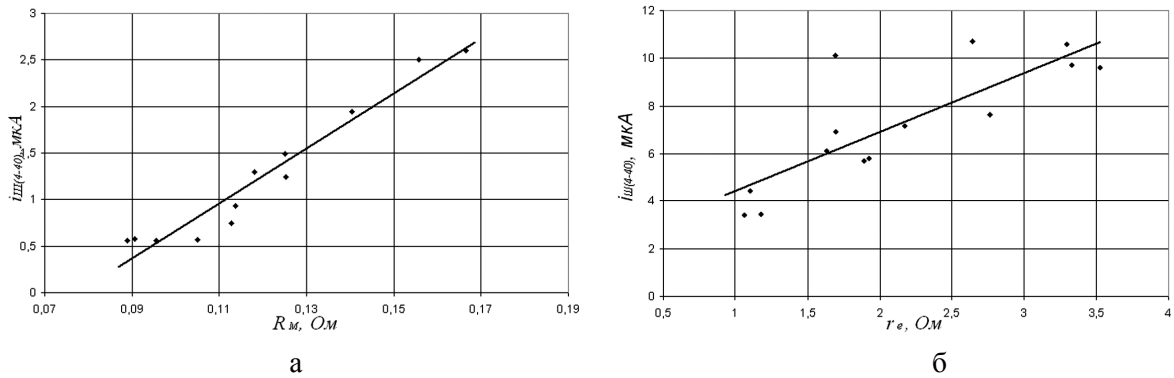


Рис. 6. Зависимости шумового тока $i_{Ш(4-40)}$ от сопротивления мембраны R_M (а) и шумового тока $i_{Ш(0,1-1)}$ от сопротивления электрохимической реакции r_e (б)

Рис. 6, а показывает монотонную зависимость шумового тока $i_{Ш(4-40)}$, соответствующего частотному диапазону 4-40 Гц, от сопротивления мембраны R_M . Регрессионная зависимость, изображенная на рис. 6, б, показывает, что при увеличении сопротивления электрохимической реакции r_e происходит увеличение компоненты электрического шума $i_{Ш(0,1-1)}$, измеренной в диапазоне частот 0,1-1 Гц. Это позволяет рассматривать параметры $i_{Ш(4-40)}$ и $i_{Ш(0,1-1)}$, как диагностические признаки качества работы протонопроводящей мембраны водородного ТЭ и катализатора электрохимической реакции соответственно.

На рис. 7 приведена зависимость параметра Херста H электрических флуктуаций тока ТЭ $i_{Ш}(t)$ от параметра R_w , характеризующего электрическое сопротивление элемента Варбурга (рис. 1).

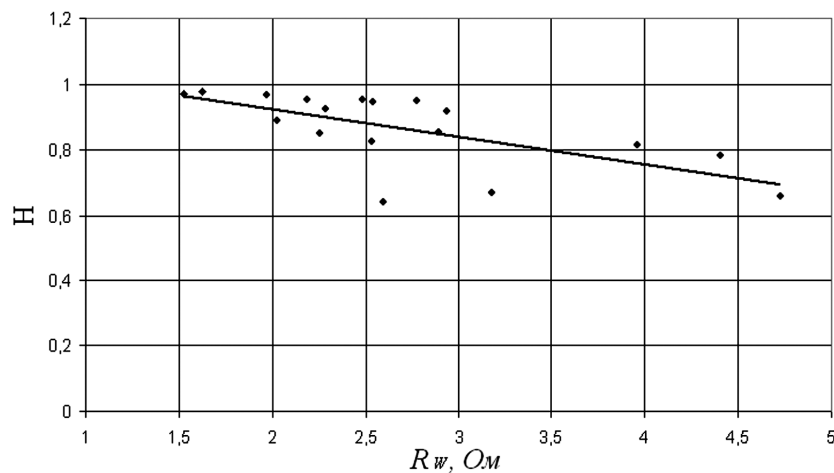


Рис. 7. Зависимость параметра Херста H флуктуаций электрического тока ТЭ $i_{Ш}$ от параметра R_w , характеризующего электрическое сопротивление элемента Варбурга

Рис. 7 показывает, что параметр Херста для электрических флуктуаций $i_{Ш}$ данного топливного элемента лежит в пределах 0,6-1,0, что говорит о том, что шум топливного элемента имеет выраженный персистентный характер. При возрастании потерь, связанных с диффузией носителей заряда (росте R_w), параметр Херста имеет тенденцию к уменьшению, что соответствует уменьшению «трендовой» составляющей флуктуационных процессов ТЭ. Таким образом, параметр Херста может служить диагностическим признаком роста диффузионных потерь в топливном элементе.

Выводы

Анализ экспериментальных данных показал, что характер флуктуаций существенно определяется рабочими параметрами топливного элемента. При неправильном выборе параметров могут наблюдаться внезапные резкие пики и провалы, скачки и медленные тренды на понижение или повышение напряжения и тока. В ходе эксперимента были определены рабочие параметры топливного элемента, позволяющие получить наиболее стабильный и стационарный режим работы без значительного понижения энергетических характеристик.

По результатам экспериментальных исследований были определены характеристики электрических флуктуаций водородного топливного элемента с протонообменной мембраной. Установлено, что в общем случае флуктуации напряжения топливного элемента имеют фликкер-шумовой характер.

Для выявления диагностических свойств электрического шума был использован метод «электрошумовой диагностики топливного элемента» основанный на установлении взаимосвязи импедансных и шумовых характеристик топливного элемента. Показана взаимосвязь электрических флуктуаций топливного элемента с параметрами, характеризующими его техническое состояние и режим работы. Полученные результаты позволяют утверждать, что электрические шумы обладают диагностическими способностями, необходимыми для создания системы технической диагностики топливного элемента.

Работа выполнена в рамках международного российско-французского гранта РФФИ-CNRS № 07-08-92167 НЦНИ_a.

Список использованной литературы

- ¹ Kadjo, J.-J. PEM FUEL CELL study by multidisciplinary approach / J.-J. Kadjo, Yu.K. Evdokimov, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev et al. // Minsk International Colloquium on Physics of Shock Waves, Combustion, Detonation and Non-Equilibrium Processes, MIC 2005, Minsk, 12 – 17 Nov. 2005. – pp. 40–41.
- ² Barbir, F. PEM Fuel Cells. Theory and Practice / F. Barbir. – Elsevier, 2005. – 434 p.
- ³ Евдокимов, Ю.К. Измерение электрического шума водородного топливного элемента / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов // Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments: Сборник трудов VIII международной научно-практической конференции. – М.: РУДН, 2009. – С. 276–278.
- ⁴ Евдокимов, Ю.К. Электрический шум водородного топливного элемента и исследование его диагностических свойств / Ю.К. Евдокимов, С.А. Мартемьянов, Е.С. Денисов // Нелинейный мир. – 2009. – т.7. – №9. – с. 706–713.
- ⁵ Евдокимов, Ю.К. Диагностические свойства электрического шума водородного топливного элемента / Ю.К. Евдокимов, С.А. Мартемьянов, Е.С. Денисов // Динамика нелинейных электротехнических и электронных систем / Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции (Чебоксары 5-6 июня 2009 г.). – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2009, с. 115–118
- ⁶ Денисов, Е.С. Нелинейная и линейная электрические модели водородного топливного элемента и идентификация его параметров / Е.С. Денисов // Нелинейный мир. – 2008. – т.6. – №8. – с. 483–488
- ⁷ Yuan, X. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review / X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J.Zhang // International Journal of Hydrogen Energy, vol.32, №17, 2007, pp. 4365–4380.
- ⁸ Kulikovskiy, A.A. On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime / A.A. Kulikovskiy, H.Scharmann, K.Wippermann // Electrochemistry Communications. – 2004. – vol. 6. – №7. – 2004. – pp. 729–736

- ⁹ Букингем, М. Шумы в электронных приборах и системах / М. Букингем. – М.: Мир, 1986. – 399 с.
- ¹⁰ Коган, Ш.М. Низкочастотный токовый шум со спектром типа $1/f$ в твердых телах / Ш.М. Коган // УФН. – т. 145. – №2. – 1985. – с. 285–328.
- ¹¹ Kogan, Sh. Electronic noise and fluctuations in solid / Sh. Kogan. – Cambridge: Cambridge university press, 1996 – 354 p.
- ¹² Kadjo, A. J.-J. Performance and Instabilities of Proton Exchange Membrane Fuel Cells / A. J.-J. Kadjo, J.-P. Garnier, J.-P. Maye, F. Relot, S. Martemianov // Russian Journal of Electrochemistry. – vol. 42. – №5. – 2006. – pp. 467–476.
- ¹³ Федер, Е. Фракталы: пер. англ. / Е. Федер – М.: Мир, 1991. – 254 с.
- ¹⁴ Евдокимов, Ю.К. Система измерения шумовых характеристик топливного элемента на основе технологий NATIONAL INSTRUMENT / Ю.К. Евдокимов, Е.С. Денисов // Сборник трудов VII международной научно-практической конференции «Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments» (28–29 ноября Москва, 2008 г.). – М.: ДМК-Пресс, 2008. – с. 95–97.